



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική εργασία

Ανάκτηση μολυβδαινίου από απόβλητα φωτοβολταϊκών πλαισίων

Κωνσταντίνος Στελλακάτος-Λοβέρδος

Επιβλέπων

Αρτίν Χατζηκιοσεγιάν, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2024

Ευχαριστίες

Η συγγραφή μιας διπλωματικής εργασίας αποτελεί ένα κομβικό σημείο στην ακαδημαϊκή πορεία του σπουδαστή. Όντας ο ίδιος στο σημείο αυτό, φτάνοντας στο τέλος του κύκλου των προπτυχιακών σπουδών μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την ανάθεση του θέματος τον κύριο Αρτίν Χατζηκιοσεγιάν, Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ, του οποίου οι συμβουλές και η καθοδήγηση, συνεισέφεραν ουσιαστικά στην έρευνα, την εκπόνηση και την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και στα άλλα δύο μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής, στον κύριο Πέτρο Τσακιρίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ, και στον κύριο Πασχάλη Ουσταδάκη, μέλος Ε.Δι.Π. της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών για τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κυρία Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, Καθηγήτρια ΕΜΠ και Διευθύντρια του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών, για τις εύστοχες υποδείξεις και παρατηρήσεις της καθώς και για την υποστήριξη που παρείχε το Εργαστήριο κατά τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Παυλίνα Κούση, μέλος Ε.Δι.Π. της Σχολής, της οποίας η συνδρομή στη διαμόρφωση και διεκπεραίωση των πειραμάτων αλλά και στη επιμέλεια του τελικού κειμένου ήταν εξαιρετικά χρήσιμη, όπως επίσης και την κυρία Αδαμαντία-Δήμητρα Χαροκόπου, μέλος Ε.Δι.Π. της Σχολής, για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου και τους φίλους μου που στάθηκαν δίπλα μου τόσο στις δύσκολες όσο και στις όμορφες στιγμές των τελευταίων 5 ετών.

*Κωνσταντίνος
Σεπτέμβριος 2024*

Περίληψη

Η ανάγκη απεξάρτησης από τις ορυκτές πρώτες ύλες (ΟΠΥ) έχει οδηγήσει στη συνεχή ανάπτυξη και βελτίωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Η ηλιακή ενέργεια, η οποία αποτελεί την πιο υποσχόμενη μορφή ΑΠΕ, έρχεται αντιμέτωπη με μια καινούργια πρόκληση, το τέλος του κύκλου ζωής των φωτοβολταϊκών πάνελ. Τα φωτοβολταϊκά απόβλητα αυξάνονται σημαντικά τα τελευταία χρόνια και επιβάλλεται η ορθολογική περιβαλλοντική διαχείρισή τους. Καθώς οι ηλιακές κυψέλες τύπου CIGS πλησιάζουν το στάδιο απόσυρσης από τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, είναι χρήσιμο να διερευνηθούν εναλλακτικά σενάρια ανακύκλωσής τους με ταυτόχρονη ανάκτηση χρήσιμων πόρων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, διερευνήθηκε η δυνατότητα ανάκτησης μολυβδαινίου (Mo) από το λεπτό υμένιο των φωτοβολταϊκών πάνελ τύπου CIGS. Το Mo αποτελεί ένα στοιχείο με σημαντική συνεισφορά στις νέες τεχνολογίες που θα επιτρέψουν την απεξάρτηση από τις ΟΠΥ στο εγγύς μέλλον. Παρά το ότι το Mo δεν συγκαταλέγεται ακόμα στις κρίσιμες πρώτες ύλες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, τονίζεται το ενδεχόμενο να συμπεριληφθεί σε αυτές τα επόμενα χρόνια λόγω των περιορισμένων διαθέσιμων αποθεμάτων του στη φύση. Ωστόσο, η έρευνα για την ανάκτησή του βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η υδρομεταλλουργική εξαγωγή του Mo από το λεπτό υμένιο των φωτοβολταϊκών πάνελ, με χρήση θειικού οξέος (H_2SO_4) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), με στόχο τη μεγιστοποίηση της ανάκτησης του μολυβδαινίου στις ηπιότερες δυνατές συνθήκες. Τα εκχυλιστικά μέσα που επιλέχθηκαν είναι συνήθη λόγω του χαμηλού κόστους του θειικού οξέος και της αποτελεσματικότητας του συνδυασμού θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αντίστοιχοι συνδυασμοί χρησιμοποιούνται σε υδρομεταλλουργικές διεργασίες ανάκτησης άλλων μετάλλων όπως για παράδειγμα του χαλκού (Cu). Οι παράγοντες που επιλέχθηκαν να μελετηθούν σε τρία επίπεδα είναι η συγκέντρωση του θειικού οξέος, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και η αναλογία στερεών-υγρού. Ο σχεδιασμός των πειραμάτων έγινε με το λογισμικό Design-Expert. Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν 20 δοκιμές εκχύλισης.

Εκτός από μολυβδαίνιο, τα διαλύματα των εκχυλίσεων περιείχαν και άλλα μέταλλα, όπως ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe), ο ψευδάργυρος (Zn) και το νικέλιο (Ni), για ορισμένα εκ των οποίων η ανάκτηση από τα ηλεκτρονικά απόβλητα παρουσιάζει επίσης ενδιαφέρον. Για τα μέταλλα αυτά, προσδιορίστηκε η συγκέντρωσή τους στα διαλύματα των εκχυλίσεων και υπολογίστηκε η ανάκτησή τους όπως και για το μολυβδαίνιο. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια του λογισμικού Design-Expert, έγινε η στατιστική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων προκειμένου να ελεγχθεί η σημαντικότητα των παραγόντων που επιλέχθηκαν. Τέλος, έγινε μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων και εξήχθησαν διαγράμματα μεταβολής της ανάκτησης των μετάλλων ενδιαφέροντος συναρτήσει των παραγόντων που μελετήθηκαν.

Συνοπτικά, για το Mo, το οποίο είναι το κύριο μέταλλο ενδιαφέροντος, τα πειραματικά αποτελέσματα και η στατιστική ανάλυση αυτών έδειξαν ότι η σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει θετικά την εκχύλισή του είναι η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 . Η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 έχει μικρή θετική επίδραση, ενώ η αύξηση της αναλογίας στερεού-υγρού επηρεάζει αρνητικά την εκχυλισσιμότητα του Mo. Ποσοτική εκχύλιση του Mo επιτεύχθηκε για συγκέντρωση H_2SO_4 1 M, αναλογία στερεού-υγρού 25 g/100 mL και συγκέντρωση H_2O_2 2,5 M.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από πέντε κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας. Η πειραματική διαδικασία περιγράφεται στο δεύτερο κεφάλαιο. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών και γίνονται οι κατάλληλοι υπολογισμοί. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας. Το πέμπτο κεφάλαιο συνοψίζει τα συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας.

Λέξεις-κλειδιά: Ανακύκλωση, Εκχύλιση, Μολυβδαίνιο, Παραγοντικός σχεδιασμός, Φωτοβολταϊκά.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	III
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	V
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	VII
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	IX
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	XI
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΟΡΩΝ.....	XIII
ΓΕΝΙΚΟΙ ΟΡΟΙ.....	XIII
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΙ ΟΡΟΙ.....	XIII
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟΙ ΟΡΟΙ.....	XIV
1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	3
1.2.1 Γενικά στοιχεία.....	3
1.2.2 Ιστορικά στοιχεία.....	4
1.2.3 Τεχνολογίες φωτοβολταϊκών.....	6
1.2.4 Τρέχουσα τεχνολογική κατάσταση φωτοβολταϊκών.....	8
1.2.5 Διαχείριση φωτοβολταϊκών αποβλήτων.....	12
1.3 ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟ (Μο).....	14
1.3.1 Παραγωγή, ζήτηση και ανακύκλωση.....	14
1.3.2 Τα Φ/Β λεπτού υμενίου ως δευτερογενής πηγή μολυβδαινίου.....	18
1.4 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	19
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	21
2.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ Φ/Β ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΠΡΟΣ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	21
2.2 ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΛΕΠΤΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ.....	21
2.2.1 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS).....	22
2.2.2 Φασματομετρία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES).....	23
2.3 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟ ΜΕ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ.....	23
2.4 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.....	24
2.5 ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.....	30
2.5.1 Ζύγιση.....	30
2.5.2 Προετοιμασία αντιδραστηρίων.....	32
2.5.3 Ανάδευση.....	32
2.5.4 Διαχωρισμός στερεών-υγρού.....	33
2.5.5 Μέτρηση pH.....	33
2.5.6 Αραίωση.....	34
2.5.7 Προσδιορισμός χημικής σύστασης διαλυμάτων.....	35
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ.....	37
3.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ.....	37

3.2	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	38
4	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	45
4.1	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΚΡΙΣΕΩΝ.....	45
4.2	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΟΡΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	46
4.3	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	47
4.3.1	<i>Απόκριση R1: ανάκτηση του Mo</i>	<i>47</i>
4.3.2	<i>Απόκριση R2: ανάκτηση του Cu</i>	<i>59</i>
4.3.3	<i>Απόκριση R3: ανάκτηση του Fe.....</i>	<i>66</i>
4.3.4	<i>Απόκριση R4: ανάκτηση του Ni.....</i>	<i>73</i>
4.3.5	<i>Συνολική αξιολόγηση της σημαντικότητας των όρων του μοντέλου</i>	<i>80</i>
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	81
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	85

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1-1: Από το Πρωτόκολλο του Κιότο (1997) στη Συμφωνία του Παρισιού για το κλίμα (2015) (Britannica, 2024b; Chadwick, 2021)	3
Εικόνα 1-2: Πάρκο φωτοβολταϊκών στην επαρχία Φουτσιάν, Κίνα (Taylor, 2023)	4
Εικόνα 1-3: Η πρώτη εγκατάσταση φωτοβολταϊκών κελιών από τον Charles Fritts στην Νέα Υόρκη το 1884 (Chu <i>et al.</i> , 2024)	6
Εικόνα 2-1: Τιμές της παραμέτρου α για διαφορετικές περιπτώσεις σχεδιασμού CCD με τρεις παράγοντες όπως εμφανίζονται στο λογισμικό Design-Expert.....	27
Εικόνα 2-2: Κωνικές φιάλες που περιέχουν τη ζυγισμένη μάζα δείγματος προς εκχύλιση.....	30
Εικόνα 2-3: Διαλύματα εργασίας H_2SO_4 1 M, 2 M και 3 M.....	32
Εικόνα 2-4: Τράπεζα ανάδευσης με κωνικές φιάλες δοκιμών εκχύλισης.....	33
Εικόνα 2-5: Τα διαλύματα των δοκιμών εκχύλισης έπειτα από 24 h ανάδευσης.....	33
Εικόνα 2-6: Συσκευή διήθησης υπό κενό	33
Εικόνα 2-7: Μέτρηση pH διαλύματος εκχύλισης.....	34
Εικόνα 2-8: Προσθήκη διηθημένου διαλύματος σε φιαλίδια για πραγματοποίηση αραίωσης.....	34

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1-1: Πρόβλεψη ανάκτησης υλικών από Φ/Β (Kastanaki <i>et al.</i> , 2022)	18
Πίνακας 2-1: Δείγματα προς όξινη χώνευση με βασιλικό νερό	21
Πίνακας 2-2: Παράγοντες και επίπεδα μεταβολής τους για τον παραγοντικό σχεδιασμό των δοκιμών εκχύλισης	24
Πίνακας 2-3: Αντιστοίχιση παραγόντων σχεδιασμού σε όρους μοντέλου	25
Πίνακας 2-4: Συνθήκες διεξαγωγής πειραματικών δοκιμών.....	28
Πίνακας 2-5: Πειραματικό πρωτόκολλο με βάση τον παραγοντικό σχεδιασμό των δοκιμών	31
Πίνακας 3-1: Συγκέντρωση μετάλλων στα διαλύματα των όξινων χωνεύσεων	37
Πίνακας 3-2: Περιεκτικότητα του λεπτού υμενίου στα μέταλλα ενδιαφέροντος.....	37
Πίνακας 3-3: Τιμές pH και συγκεντρώσεις μετάλλων στα διαλύματα των εκχυλίσεων	38
Πίνακας 3-4: Μάζα μετάλλων στα διαλύματα εκχύλισης	40
Πίνακας 3-5: Μάζα μετάλλων στη μάζα του υλικού που ζυγίστηκε	41
Πίνακας 3-6: Υπολογισμός ποσοστού ανάκτησης μετάλλων	42
Πίνακας 3-7: Πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης μετάλλων προς στατιστική επεξεργασία ..	43
Πίνακας 4-1: Στατιστικά χαρακτηριστικά αποκρίσεων.....	45
Πίνακας 4-2: Στατιστικοί δείκτες όρων του μοντέλου.....	46
Πίνακας 4-3: Έλεγχος επιλογής μοντέλου παλινδρόμησης.....	47
Πίνακας 4-4: Ανάλυση διακύμανσης για την ανάκτηση του Mo.....	48
Πίνακας 4-5: Στατιστικά χαρακτηριστικά του δευτεροβάθμιου μοντέλου για τα πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης του Mo	48
Πίνακας 4-6: Συντελεστές σε όρους κωδικοποιημένων παραγόντων για το μοντέλο ανάκτησης του Mo.....	49
Πίνακας 4-7: Εξίσωση ανάκτησης του Mo με τους συντελεστές των κωδικοποιημένων παραγόντων.....	50
Πίνακας 4-8: Εξίσωση ανάκτησης του Mo με τους συντελεστές των πραγματικών παραγόντων .	50
Πίνακας 4-9: Αξιολόγηση μοντέλου ανάκτησης του Mo	51
Πίνακας 4-10: Ανάλυση διακύμανσης για την ανάκτηση του Cu	59
Πίνακας 4-11: Στατιστικά χαρακτηριστικά του δευτεροβάθμιου μοντέλου για τα πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης του Cu	60
Πίνακας 4-12: Συντελεστές σε όρους κωδικοποιημένων παραγόντων για το μοντέλο ανάκτησης του Cu.....	60
Πίνακας 4-13: Εξίσωση ανάκτησης του Cu με τους συντελεστές των κωδικοποιημένων παραγόντων	61
Πίνακας 4-14: Εξίσωση ανάκτησης του Cu με τους συντελεστές των πραγματικών παραγόντων.	61
Πίνακας 4-15: Ανάλυση διακύμανσης για την ανάκτηση του Fe	66
Πίνακας 4-16: Στατιστικά χαρακτηριστικά του γραμμικού μοντέλου για τα πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης του Fe.....	67
Πίνακας 4-17: Συντελεστές σε όρους κωδικοποιημένων παραγόντων για το μοντέλο ανάκτησης του Fe.....	67
Πίνακας 4-18: Εξίσωση ανάκτησης του Fe με τους συντελεστές των κωδικοποιημένων παραγόντων	67
Πίνακας 4-19: Εξίσωση ανάκτησης του Fe με τους συντελεστές των πραγματικών παραγόντων .	67

Πίνακας 4-20: Ανάλυση διακύμανσης για την ανάκτηση του Ni	73
Πίνακας 4-21: Στατιστικά χαρακτηριστικά του δευτεροβάθμιου μοντέλου για τα πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης του Ni	74
Πίνακας 4-22: Συντελεστές σε όρους κωδικοποιημένων παραγόντων για το μοντέλο ανάκτησης του Ni.....	74
Πίνακας 4-23: Εξίσωση ανάκτησης του Ni με τους συντελεστές των κωδικοποιημένων παραγόντων	75
Πίνακας 4-24: Εξίσωση ανάκτησης του Ni με τους συντελεστές των πραγματικών παραγόντων..	75
Πίνακας 4-25: Στατιστική σημασία των παραγόντων και των αλληλεπιδράσεών τους.....	80

Ευρετήριο σχημάτων

Σχήμα 1-1: Συνεισφορά της ηλιακής ενέργειας και άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας (Schmela <i>et al.</i> , 2024).....	8
Σχήμα 1-2: Αποδοτικότητα των Φ/Β σε σχέση με την τεχνολογία παραγωγής τους (Sutherland, 2020)	9
Σχήμα 1-3: Τομή Φ/Β λεπτού υμενίου CdTe, CIGS και a-Si (Bagnall <i>et al.</i> , 2008)	10
Σχήμα 1-4: Τυπικές διατομές Φ/Β στοιχείων τύπου CIGS (Messenger <i>et al.</i> , 2017)	12
Σχήμα 1-5: Διάγραμμα ροής ανακύκλωσης Φ/Β πυριτίου (Bošnjaković <i>et al.</i> , 2023)	13
Σχήμα 1-6: Παγκόσμιος χάρτης παραγωγής μολυβδαινίου ανά χώρα για το έτος 2023 (Ritchie <i>et al.</i> , 2024).....	15
Σχήμα 1-7: Οι κρίσιμες πρώτες ύλες σύμφωνα με την αξιολόγηση της ΕΕ για το 2023 (Grohol <i>et al.</i> , 2023).....	16
Σχήμα 1-8: Τομή Φ/Β κυψέλης CIGS (Ong <i>et al.</i> , 2018)	18
Σχήμα 2-1: Παρουσίαση των σημείων του σχεδιασμού CCD για δύο παράγοντες, όπου εμφανίζονται τα παραγοντικά, αξονικά και κεντρικά σημεία.....	25
Σχήμα 2-2: Χωρική απεικόνιση των πειραματικών δοκιμών όπου εμφανίζονται οι τρεις παράγοντες του σχεδιασμού (A, B, C), οι κεντρικές (center), οι παραγοντικές (factorial) και οι αξονικές (axial) δοκιμές	29
Σχήμα 4-1: Έλεγχος διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Mo ως προς την κανονική κατανομή	52
Σχήμα 4-2: Έλεγχος διακύμανσης διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Mo	53
Σχήμα 4-3: Έλεγχος διασποράς διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Mo σε σχέση με τον αύξοντα αριθμό της δοκιμής .	53
Σχήμα 4-4: Έλεγχος επιρροής των δοκιμών στην απόκριση του μοντέλου εκχύλισης του Mo	54
Σχήμα 4-5: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2= 0M$	55
Σχήμα 4-6: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2= 0M$	55
Σχήμα 4-7: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2= 1,25 M$	56
Σχήμα 4-8: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2= 1,25 M$	56
Σχήμα 4-9: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2= 2,5 M$	57
Σχήμα 4-10: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2= 2,5 M$	57
Σχήμα 4-11: Έλεγχος διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Cu ως προς την κανονική κατανομή.....	61
Σχήμα 4-12: Έλεγχος (α) διακύμανσης και (β) διασποράς των διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Cu	62
Σχήμα 4-13: Έλεγχος επιρροής των δοκιμών στην απόκριση του μοντέλου εκχύλισης του Cu.....	62
Σχήμα 4-14: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για $H_2O_2= 0 M$	63
Σχήμα 4-15: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για $H_2O_2= 0 M$	63
Σχήμα 4-16: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για $H_2O_2= 1,25 M$	64
Σχήμα 4-17: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για $H_2O_2= 1,25 M$	64
Σχήμα 4-18: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για $H_2O_2= 2,5 M$	65
Σχήμα 4-19: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για $H_2O_2= 2,5 M$	65

Σχήμα 4-20: Έλεγχος διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Fe ως προς την κανονική κατανομή	68
Σχήμα 4-21: Έλεγχος (α) διακύμανσης και (β) διασποράς των διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Fe	68
Σχήμα 4-22: Έλεγχος επιρροής των δοκιμών την απόκριση του μοντέλου εκχύλισης του Fe	69
Σχήμα 4-23: Δισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio = 5 g/100 mL	70
Σχήμα 4-24: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio = 5 g/100 mL	70
Σχήμα 4-25: Δισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio = 15 g/100 mL	71
Σχήμα 4-26: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio = 15 g/100 mL	71
Σχήμα 4-27: Δισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio= 25 g/100 mL	72
Σχήμα 4-28: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio= 25 g/100 mL	72
Σχήμα 4-29: Έλεγχος διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Ni ως προς την κανονική κατανομή.....	75
Σχήμα 4-30: Έλεγχος (α) διακύμανσης και (β) διασποράς των διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Ni	76
Σχήμα 4-31: Έλεγχος επιρροής των δοκιμών στην απόκριση του μοντέλου εκχύλισης του Ni	76
Σχήμα 4-32: Δισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για H ₂ O ₂ = 0 M	77
Σχήμα 4-33: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για H ₂ O ₂ = 0 M	77
Σχήμα 4-34: Δισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για H ₂ O ₂ = 1,25 M	78
Σχήμα 4-35: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για H ₂ O ₂ = 1,25 M	78
Σχήμα 4-36: Δισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για H ₂ O ₂ = 2,5 M	79
Σχήμα 4-37: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για H ₂ O ₂ = 2,5 M	79

Ευρετήριο όρων

Γενικοί όροι

Συντομογραφία	Αγγλικός όρος	Ελληνικός όρος
ASEAN	Association of Southeast Asian Nations	Ένωση Χωρών Νοτιοανατολικής Ασίας
CRM	Critical Raw Materials	Κρίσιμες πρώτες ύλες
EOL	End-of-Life	Τέλος κύκλου ζωής
OECD	Organisation of Economic Co-operation and Development	Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ)
TFPV	Thin-film photovoltaic	Φωτοβολταϊκό λεπτού υμενίου
UNEP	United Nations Environmental Programme	Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον
WEEE	Waste Electric and Electronic Equipment	Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)
ΑΠΕ		Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
ΕΕ		Ευρωπαϊκή Ένωση
ΟΠΥ		Ορυκτές Πρώτες Ύλες
Φ/Β		Φωτοβολταϊκό πάνελ

Επιστημονικοί όροι

Συντομογραφία	Αγγλικός όρος	Ελληνικός όρος
CIGS	Copper Indium Gallium Selenide	δισεληνοϊνδιούχος χαλκός με προσθήκη γαλλίου
CIS	Copper Indium Selenide	δισεληνοϊνδιούχος χαλκός
EVA	Ethylene vinyl acetate	οξικό αιθυλενοβινύλιο
ICP	Inductive Coupled Plasma	επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα
PVF	Polyvinyl Fluoride	φθοριούχο πολυβινύλιο
S/L ratio	Solid to Liquid ratio	αναλογία στερεών-υγρού
Si	Silicon	πυρίτιο
a-Si	Amorphous Silicon	άμορφο πυρίτιο
mc-Si	Monocrystalline Silicon	μονοκρυσταλλικό πυρίτιο
sc-Si	Polycrystalline Silicon	πολυκρυσταλλικό πυρίτιο

Στατιστικοί όροι

Αγγλική ορολογία	Ελληνική απόδοση
Adequate Precision (Adeq. Precision)	Η επαρκής ακρίβεια μετρά την αναλογία σήματος προς θόρυβο. Μια τιμή μεγαλύτερη του 4 είναι επιθυμητή.
Analysis of Variance (ANOVA)	Ανάλυση διακύμανσης Στατιστική μέθοδος πειραματικού σχεδιασμού κατά την οποία, πραγματοποιείται έλεγχος υποθέσεων με στόχο να ανιχνευθούν εάν υπάρχουν διαφορές στις μέσες τιμές περισσότερων από δύο πληθυσμών.
Coefficient estimate	Εκτιμώμενος συντελεστής Ο εκτιμώμενος συντελεστής αντιπροσωπεύει την αναμενόμενη μεταβολή της απόκρισης ανά μονάδα μεταβολής της τιμής του συντελεστή, όταν όλοι οι υπόλοιποι παράγοντες παραμένουν σταθεροί.
Coefficient of Variation (C.V.%)	Συντελεστής μεταβλητότητας Ο συντελεστής μεταβλητότητας εκφράζει τον βαθμό ομοιογένειας ενός συνόλου αριθμητικών δεδομένων. Γενικά, ένα σύνολο δεδομένων είναι ομοιογενές αν ο συντελεστής μεταβλητότητας δεν ξεπερνά το 10% (Ζωγράφος <i>et al.</i> , 2024).
Colinearity	Πολυσυγγραμμικότητα Η κατάσταση στην οποία υπάρχουν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών στην πολλαπλή παλινδρόμηση (multiple regression).
Confidence Interval (95% CI)	95% Διάστημα εμπιστοσύνης Διάστημα εμπιστοσύνης του οποίου τα άκρα προκύπτουν ως τιμές των στατιστικών κατανομών, σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.
Degrees of Freedom (df)	Βαθμοί ελευθερίας Οι βαθμοί ελευθερίας είναι ο μέγιστος αριθμός ανεξάρτητων τιμών, οι οποίες μπορούν να διαφέρουν σε ένα δείγμα δεδομένων. Οι βαθμοί ελευθερίας υπολογίζονται αφαιρώντας ένα από τον αριθμό των στοιχείων στο δείγμα δεδομένων.
Externally studentised residuals (Student t-test)	Υπόλοιπα με βάση την κατανομή Student (ή t-κατανομή των υπολοίπων). Υπολογίζονται αφήνοντας μία φορά κάθε δοκιμή εκτός της ανάλυσης και εκτιμώντας την απόκριση από τις υπόλοιπες δοκιμές. Η τιμή t-value είναι ο αριθμός των τυπικών αποκλίσεων που διαφέρουν μεταξύ αυτής της προβλεπόμενης τιμής και της πραγματικής απόκρισης. Με τον τρόπο αυτό ελέγχεται κατά πόσον η εν λόγω δοκιμή (πείραμα) ακολουθεί το μοντέλο με τους συντελεστές που εκτιμήθηκαν από τις υπόλοιπες δοκιμές, δηλαδή κατά πόσον αυτή η δοκιμή είναι συνεπής με τα υπόλοιπα δεδομένα για το συγκεκριμένο μοντέλο. Οι δοκιμές με μεγάλες τιμές t-value θα πρέπει να διερευνηθούν (Diagnostics Report, 2021).

Αγγλική ορολογία	Ελληνική απόδοση
F-value	Η δοκιμή για τη σύγκριση του μέσου τετραγώνου της πηγής με το μέσο τετράγωνο του υπολοίπου.
Factor	Παράγοντας
Lack-of-fit	Δείκτης έλλειψης προσαρμογής που δείχνει αν το μοντέλο ανταποκρίνεται στις παρατηρήσεις.
Leverage (Lev.)	Δείκτης επιρροής Ο δείκτης επιρροής ενός σημείου κυμαίνεται από 0 έως 1 και δείχνει πόσο επηρεάζει ένα μεμονωμένο σημείο σχεδιασμού τις προβλεπόμενες τιμές του μοντέλου. Δείκτης με τιμή 1 σημαίνει ότι η προβλεπόμενη τιμή στη συγκεκριμένη περίπτωση θα είναι ακριβώς ίση με την παρατηρούμενη τιμή του πειράματος, δηλαδή το υπόλοιπο θα είναι 0. Το άθροισμα των τιμών του δείκτη επιρροής σε όλες τις περιπτώσεις ισούται με τον αριθμό των συντελεστών (συμπεριλαμβανομένης της σταθεράς) που προσαρμόζονται από το μοντέλο. Δείκτης επιρροής 1 σημαίνει ότι κάθε σφάλμα που σχετίζεται με μια παρατήρηση, μεταφέρεται στο μοντέλο και περιλαμβάνεται στην πρόβλεψη.
Maximum (Max.)	Μέγιστη τιμή
Mean	Μέσος όρος τιμών
Minimum (Min.)	Ελάχιστη τιμή
Observation	Το πλήθος των δοκιμών που απέδωσαν αποτελέσματα για κάθε στοιχείο
p-value	Η πιθανότητα να προκύψουν τα παρατηρούμενα αποτελέσματα, υποθέτοντας ότι η μηδενική υπόθεση είναι αληθής
Pure Error	Καθαρό σφάλμα Το ποσό της διαφοράς μεταξύ των επαναλαμβανόμενων εκτελέσεων
R ²	Ο δείκτης που αντιπροσωπεύει την αναλογία της διακύμανσης της εξαρτημένης μεταβλητής που είναι προβλέψιμη από τις ανεξάρτητες μεταβλητές.
Ratio	Ο λόγος κάθε απόκρισης, που υπολογίζεται από τη διαίρεση της μέγιστης με την ελάχιστη τιμή κάθε απόκρισης
Residuals	Υπόλοιπα Οι διαφορές των προβλεπόμενων από τις παρατηρούμενες τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής και εκφράζουν την απόκλιση του μοντέλου
Regression	Παλινδρόμηση
Response	Απόκριση
Standard Deviation (Std. Dev.)	Τυπική απόκλιση Η τυπική απόκλιση είναι η τετραγωνική ρίζα της διακύμανσης, η οποία είναι ο μέσος όρος του τετραγώνου των διαφορών από

Αγγλική ορολογία	Ελληνική απόδοση
	τον μέσο όρο.
Standard Error of Mean (SEM)	Τυπικό σφάλμα του μέσου όρου Μετρά πόσο μακριά είναι πιθανό να απέχει ο δειγματικός μέσος όρος (sample mean) των δεδομένων από τον πραγματικό μέσο όρο του πληθυσμού (δοκιμών). Τα τυπικά σφάλματα πρέπει να είναι παρόμοια μεταξύ τους σε έναν ισορροπημένο σχεδιασμό.
Sum of Squares	Άθροισμα τετραγώνων Το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών των πειραματικών τιμών από τις τιμές του μοντέλου.
Term	Όρος
Variance of Inflation (VIF)	Συντελεστής διογκωμένης διακύμανσης (της παλινδρόμησης) Είναι ένα μέτρο της πολυσυγγραμμικότητας. Ο VIF επιτρέπει μια γρήγορη μέτρηση της συμβολής μιας μεταβλητής στο τυπικό σφάλμα της παλινδρόμησης. Αύξηση του VIF, σημαίνει αύξηση της διακύμανσης του εκάστοτε συντελεστή παλινδρόμησης άρα και η τυπική του απόκλιση, με αποτέλεσμα να μειώνεται η σημασία του. Τιμές $VIF > 10$, δηλώνουν ότι η εξεταζόμενη ανεξάρτητη μεταβλητή συσχετίζεται ισχυρά με μία τουλάχιστον από τις ήδη ενταχθείσες και συνιστά την άμεση απομάκρυνσή της από το μοντέλο της παλινδρόμησης. Τιμές $VIF = 1$ δηλώνουν ότι υπάρχει πλήρης έλλειψη συσχέτισης μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών (Πετρίδης, 2015).

1 Θεωρητικό υπόβαθρο

1.1 Εισαγωγή

Η συνεχής ανάπτυξη του ανθρώπινου πολιτισμού έχει οδηγήσει στην αναζήτηση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας, με σκοπό την κάλυψη των σύνθετων και σύγχρονων αναγκών του. Συγκεκριμένα, τους τελευταίους δύο αιώνες, η κατά κεφαλή κατανάλωση ενέργειας σημείωσε μεγάλη αύξηση και στηρίχθηκε κυρίως στα ορυκτά καύσιμα όπως το κάρβουνο, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Σημειώνεται πως το 2005 τα ορυκτά καύσιμα κάλυψαν περίπου το 80% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο. Η ζήτηση ενέργειας αναμένεται να συνεχιστεί με υψηλούς ρυθμούς στο άμεσο μέλλον, γεγονός που δημιουργεί σημαντικές δυσχέρειες στην ομαλή απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα για την κάλυψη των ανθρωπίνων αναγκών (Ασημακόπουλος *et al.*, 2023).

Στη Διάσκεψη των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη (UNCED) που πραγματοποιήθηκε στο Ρίο ντε Τζανέιρο της Βραζιλίας το 1992, αναγνωρίστηκε η ύπαρξη της ανθρωπογενούς συμβολής στην κλιματική αλλαγή και αναλήφθηκε από τις βιομηχανικές χώρες το μεγαλύτερο μέρος της ευθύνης για την αντιμετώπισή της, χωρίς όμως να προσδιοριστεί ο τρόπος αποτροπής της. Το 1997, η έγκριση του Πρωτοκόλλου του Κιότο στην Ιαπωνία αποτέλεσε ορόσημο στις διεθνείς διαπραγματεύσεις για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής. Σε αντίθεση με τη Διάσκεψη του Ρίο για τη Γη, με το Πρωτόκολλο του Κιότο ορίστηκαν για πρώτη φορά δεσμευτικοί στόχοι μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου για τις βιομηχανικές χώρες. Το πρωτόκολλο τέθηκε σε ισχύ το 2005, αλλά σύντομα εκτροχιάστηκε από την αποτυχία ορισμένων από τους μεγαλύτερους ρυπαντές του κόσμου, ιδίως των ΗΠΑ, να το ακολουθήσουν (From Rio to Paris, a history of climate change summits, 2015). Ακολουθεί η Συμφωνία του Παρισιού, το 2015, με στόχο τη βελτίωση και την αντικατάσταση του Πρωτοκόλλου του Κιότο (Εικόνα 1-1), στοχεύοντας στον περιορισμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου σε επίπεδα που θα αποτρέψουν την αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας πάνω από 2 °C, δηλαδή πάνω από το θερμοκρασιακό επίπεδο της Γης πριν από την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης. Η Συμφωνία του Παρισιού τέθηκε σε ισχύ στις 4 Νοεμβρίου 2016, έχει υπογραφεί από 195 χώρες και έχει επικυρωθεί από 190 χώρες από τον Ιανουάριο του 2021 (Britannica, 2024a).

Μέχρι και την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης οι συγκεντρώσεις των αερίων του θερμοκηπίου ήταν χαμηλές, και συγκεκριμένα του CO₂ χαμηλότερες από 300 ppm (parts per million). Στη συνέχεια, οι εκπομπές αυτές αυξήθηκαν ραγδαία, εντείνοντας την θέρμανση του πλανήτη, η οποία συνέβαινε με φυσικό τρόπο αλλά με αργό ρυθμό. Οι έντονες κλιματικές μεταβολές οδήγησαν τους επιστήμονες στην εύρεση του μέγιστου ορίου συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου, το οποίο εκτιμήθηκε στα 450 ppm. Το ανώτατο αυτό όριο τέθηκε προκειμένου να περιοριστεί η υπερθέρμανση του πλανήτη το πολύ στους 1,5 °C – 2 °C σε σύγκριση με τα προβιομηχανικά επίπεδα. Τα τελευταία χρόνια, παρέχονται ολοένα και περισσότερες ενδείξεις ότι τα 450 ppm μπορεί να εξακολουθούν να είναι πολύ υψηλά για την επίτευξη του στόχου των 2 °C (και ακόμη περισσότερο για την επίτευξη χαμηλότερης αύξησης της θερμοκρασίας). Στην επιστημονική συζήτηση και στην πολιτική διαδικασία, εισάγεται ένας νέος στόχος περιορισμού της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου στα 350 ppm το πολύ (ή και χαμηλότερα). Ενώ το χαμηλότερο όριο φαίνεται να αποτελεί επιστημονικά κοινή λογική,

απέχει πολύ από το να συνιστά κοινή πολιτική συνισταμένη, ώστε να γίνει ο νέος στόχος για την αποτροπή της κλιματικής αλλαγής.

Οι παγκόσμιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, ιδίως στον αναπτυσσόμενο κόσμο, αυξάνονται συνεχώς, παρά τις ενδείξεις ότι η μείωση των αερίων του θερμοκηπίου είναι ακόμη πιο επείγουσα απ' ό,τι θεωρούνταν πριν από μερικές δεκαετίες. Η Κίνα έχει ξεπεράσει τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής ως η χώρα με τις μεγαλύτερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στον κόσμο. Άλλες μεγάλες αναπτυσσόμενες οικονομίες - π.χ. η Ινδία, η Βραζιλία, το Μεξικό και οι χώρες της ASEAN - αυξάνουν με ταχείς ρυθμούς τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Σε κατά κεφαλήν βάση, πάντως, εξακολουθούν να έχουν πολύ χαμηλότερες εκπομπές από τις βιομηχανικές χώρες της Ευρώπης και ιδίως της Βόρειας Αμερικής. Όμως, έχει αποδειχθεί, ότι όσο περισσότερες χώρες φτάνουν σε ένα ορισμένο επίπεδο ανάπτυξης και εκβιομηχάνισης, τόσο περισσότερο θα αυξάνονται οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.

Σύμφωνα με τους στόχους των Ηνωμένων Εθνών για την καταπολέμηση της φτώχειας, είναι κρίσιμη η διευκόλυνση της πρόσβασης σε βιώσιμη ενέργεια για όλους. Η παροχή πρόσβασης στην ενέργεια στον αναπτυσσόμενο κόσμο αποτελεί, επομένως, έναν ακόμη ισχυρό λόγο για τις βιομηχανικές χώρες να μειώσουν τις δικές τους εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Προκειμένου να επιτευχθούν οι αναπτυξιακοί στόχοι των Ηνωμένων Εθνών και ταυτόχρονα να περιοριστούν οι συγκεντρώσεις των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα, οι επιστημονικές συζητήσεις και οι πολιτικές δηλώσεις φαίνεται να συμφωνούν. Οι βιομηχανικές χώρες πρέπει να μειώσουν τις εκπομπές τους κατά 80 έως 95% μέχρι το 2050 και πρέπει να τεθούν σε εφαρμογή αποτελεσματικά μέτρα για την επίτευξη αυτού του στόχου τα επόμενα χρόνια.

Ο ενεργειακός τομέας αποτελεί σημαντική πηγή εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Οι ραγδαία αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες στις βιομηχανικές διεργασίες, στον τομέα των μεταφορών, στην οικιακή θέρμανση και ψύξη και στην επικοινωνία, είναι οι κύριοι παράγοντες που επιταχύνουν την ανάπτυξη μονάδων παραγωγής ενέργειας σε όλο τον κόσμο. Όλο και περισσότερες χώρες αρχίζουν να αντικαθιστούν τις παλιές μονάδες παραγωγής ενέργειας ορυκτών καυσίμων, με εκείνες που στηρίζονται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως υδροηλεκτρική, αιολική, ηλιακή, βιοενέργεια και γεωθερμία. Αυτό περιλαμβάνει ορισμένες από τις μεγάλες αναπτυσσόμενες χώρες, συγκεκριμένα την Κίνα και την Ινδία, αλλά και τη Βραζιλία και το Μεξικό, οι οποίες εφαρμόζουν φιλόδοξα προγράμματα για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προκειμένου να καλύψουν όλο και μεγαλύτερο μερίδιο των ενεργειακών αναγκών τους. Συνεχίζουν όμως να κατασκευάζουν νέους συμβατικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, οι οποίοι συμβάλλουν στην αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου. Πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι υπάρχει σημαντικός κίνδυνος να ανέλθουν οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τις υπάρχουσες και τις νέες σχεδιαζόμενες μονάδες παραγωγής ενέργειας που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα, σε επίπεδα που θα μπορούσαν σύντομα να υπερβούν το όριο των 450 ppm (Hinrichs-Rahlwes, 2013).

Από την άλλη πλευρά, τα οφέλη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας δεν πρέπει να θεωρούνται μόνο από οικονομικής άποψης ως συντελεστές αύξησης της οικονομικής δραστηριότητας, αποφυγής δαπανών σε συνάλλαγμα για την αγορά ορυκτών καυσίμων (ιδίως του πετρελαίου) ή ως μορφή αύξησης της απασχόλησης. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας συντελούν σε σημαντική μείωση των εκπομπών CO₂. Η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προσφέρει επίσης λύση στο πρόβλημα της συνεχούς μείωσης των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων και της αύξησης της τιμής τους. Επιπλέον, συμβάλλει

στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου που έχουν παραχθεί από ανθρώπινες δραστηριότητες και των επιπτώσεών τους στην κλιματική αλλαγή (Fell, 2012). Οι πολιτικές βιώσιμης ανάπτυξης και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), συμπεριλαμβάνοντας την ενεργειακή αποδοτικότητα και την εξοικονόμηση ενέργειας, είναι εφικτό να προσφέρουν σημαντικά μακροπρόθεσμα οφέλη στις βιομηχανικές και στις αναπτυσσόμενες χώρες. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας παρέχουν πρόσβαση σε καθαρή και εγχώρια διαθέσιμη ενέργεια, και οδηγούν σε μειωμένη εξάρτηση από τις εισαγωγές και τη χρήση των ορυκτών καυσίμων και αποτελεσματικά στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.

Η αναγκαιότητα της αντιμετώπισης της κλιματικής κρίσης και η μετάβαση σε ένα πιο βιώσιμο ενεργειακό σύστημα μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως η ηλιακή και η αιολική ενέργεια, οι οποίες αποτελούν τις πιο αναπτυσσόμενες τεχνολογικά και αντίστοιχα διαδεδομένες ΑΠΕ. Παρ' όλα αυτά, η επένδυση και η εγκατάσταση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, δε συνεπάγεται απευθείας την αντιμετώπιση της κλιματικής κρίσης. Είναι σημαντικό να δημιουργηθεί παράλληλα ένα σχέδιο βιωσιμότητας από την κατασκευή, του ηλιακού κελιού ή της ανεμογεννήτριας, έως την απόσυρσή τους μετά το τέλος κύκλου ζωής τους. Για τον λόγο αυτό, είναι σημαντική η έρευνα ως προς την κατάλληλη αντιμετώπιση ενός ενεργειακού αποβλήτου, πλούσιου τόσο σε πολύτιμα μέταλλα όσο και σε επιβαρυντικούς για το περιβάλλον παράγοντες.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, γίνεται μια προσπάθεια να μελετηθεί η δυνατότητα ανάκτησης χρήσιμων και κρίσιμων μετάλλων από τα Φ/Β κελία δεύτερης γενιάς μετά το πέρας του κύκλου ζωής τους. Συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση ορισμένων συνθηκών στην εκχύλιση των αποβλήτων αυτών για την ανάκτηση του μολυβδαινίου.



Εικόνα 1-1: Από το Πρωτόκολλο του Κιότο (1997) στη Συμφωνία του Παρισιού για το κλίμα (2015) (Britannica, 2024b; Chadwick, 2021)

1.2 Φωτοβολταϊκά συστήματα παραγωγής ενέργειας

1.2.1 Γενικά στοιχεία

Τα φωτοβολταϊκά (Φ/Β) μαζί με τις ανεμογεννήτριες, αποτελούν τις πιο διαδεδομένες μορφές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Συχνά τοποθετούνται σε μεγάλες εκτάσεις γης, τα ηλιακά και αιολικά πάρκα αντίστοιχα. Σε αντίθεση με τις ανεμογεννήτριες, οι ηλιακοί συλλέκτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε μικρότερη κλίμακα, όπως η εγκατάστασή τους στις στέγες των σπιτιών. Βέβαια, οι μεγάλης κλίμακας ηλιακές εγκαταστάσεις είναι περισσότερο αποτελεσματικές και λιγότερο δαπανηρές σε σχέση με αυτές της οικιακής κλίμακας. Το ηλιακό

δυναμικό είναι συνήθως μεγαλύτερο στις άνυδρες και ισημερινές περιοχές, όπως στη Μέση Ανατολή, σε μεγάλο μέρος της Αφρικανικής ηπείρου, στις ερήμους της Αυστραλίας, της Κεντρικής Ασίας και της Βόρειας Αμερικής. Η Κίνα κατέχει την πρώτη θέση στην παραγωγή ηλιακής ενέργειας, με το ένα τρίτο της παγκόσμιας παραγωγής. Άλλες χώρες με υψηλά ποσοστά παραγωγής ηλιακής ενέργειας είναι οι ΗΠΑ (12%), η Ιαπωνία (10%), η Γερμανία (8%) και η Ινδία (7%) (Harris *et al.*, 2022).

Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της ηλιακής ενέργειας είναι ελάχιστο, ιδίως σε σύγκριση με την παραγωγή ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Οι κύριες περιβαλλοντικές επιπτώσεις συνίστανται στη χρήση γης, για την εγκατάσταση των φωτοβολταϊκών πάνελ και στις επιπτώσεις κατά το στάδιο παραγωγής των ηλιακών συλλεκτών. Αντίθετα με την αιολική ενέργεια, όπου η γη μπορεί ταυτόχρονα να χρησιμοποιείται και για γεωργική παραγωγή, η γη που χρησιμοποιείται για μεγάλης κλίμακας φωτοβολταϊκά πάρκα, δεν μπορεί γενικά να χρησιμοποιηθεί για γεωργικούς σκοπούς (Εικόνα 1-2).

Οι ηλιακοί συλλέκτες κατασκευάζονται κυρίως από πυρίτιο αλλά και από άλλα μέταλλα τα οποία έχουν χαρακτηριστεί κρίσιμης σημασίας. Είναι εξίσου σημαντικό να σημειωθεί ότι η ηλιακή ενέργεια είναι η μοναδική ΑΠΕ που έχει παρουσιάσει τόσο ουσιαστική μείωση τόσο στο κόστος παραγωγής των τεχνολογιών όσο και στην αξία της παραγόμενης ενέργειας (Harris *et al.*, 2022).



Εικόνα 1-2: Πάρκο φωτοβολταϊκών στην επαρχία Φουτσιάν, Κίνα (Taylor, 2023)

1.2.2 Ιστορικά στοιχεία

Οι τεχνολογίες των φωτοβολταϊκών πάνελ ξεκίνησαν να αναπτύσσονται το 1839 από τον Γάλλο φυσικό Edmond Becquerel, ο οποίος κατάφερε να δημιουργήσει ηλεκτρική τάση σε μεταλλικό ηλεκτρόδιο, παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, σε αραιωμένο διάλυμα ηλεκτρολύτη,

ανακαλύπτοντας το φωτοβολταϊκό φαινόμενο (Masters, 2013). Το 1876, οι William Grylls Adams και Richard Evans Day ήταν οι πρώτοι που μελέτησαν το φαινόμενο των φωτοβολταϊκών στα στερεά υλικά, καθώς παρατήρησαν πώς το σελήνιο παράγει ηλεκτρική ενέργεια όταν εκτίθεται στο φως. Στοιχεία από σελήνιο χρησιμοποιήθηκαν από την αναδυόμενη φωτογραφική βιομηχανία, για την κατασκευή συσκευών μέτρησης του φωτός, αποδεικνύοντας ότι ένα στερεό υλικό μπορεί να μετατρέψει το φως σε ηλεκτρισμό χωρίς θερμότητα ή κινούμενα σωματίδια (DoE).

Το 1883, ο Αμερικανός εφευρέτης Charles Fritts δημιούργησε την πρώτη πραγματική ηλιακή κυψέλη χρησιμοποιώντας σελήνιο επικαλυμμένο με ένα λεπτό στρώμα χρυσού, η οποία είχε απόδοση μικρότερη από 1%, αρκετά χαμηλή για τα σημερινά δεδομένα, αλλά επαναστατική για την εποχή της. Στα τέλη του 19ου και στις αρχές του 20ού αιώνα, διάφοροι εφευρέτες και επιστήμονες, όπως ο Edward Weston και ο Aleksandr Stoletov, έκαναν σταδιακές βελτιώσεις στη τεχνολογία των Φ/Β, αναπτύσσοντας πιο αποδοτικές κυψέλες και εξερευνώντας την απόδοση διαφορετικών υλικών (Chu *et al.*, 2024).

Η πραγματική επανάσταση ήρθε τη δεκαετία του 1950, όταν οι ερευνητές των εργαστηρίων Bell ανέπτυξαν ένα ηλιακό κύτταρο πυριτίου με απόδοση περίπου 6%. Αυτό ήταν μια σημαντική βελτίωση σε σχέση με τα προηγούμενα σχέδια και σηματοδότησε την έναρξη της σύγχρονης εποχής των ηλιακών συλλεκτών. Τα εν λόγω κύτταρα πυριτίου χρησιμοποιήθηκαν αρχικά σε διαστημικές αποστολές, όπου το 1958 βρήκαν εφαρμογή, για πρώτη φορά, με τον δορυφόρο Vanguard I. Παρέχοντας ενέργεια για δορυφόρους αναδείχτηκαν οι δυνατότητες της τεχνολογίας αυτής ενώ παράλληλα μειώθηκε το κόστος τους, γεγονός που βοήθησε στην ευρύτερη τους χρήση (Chu *et al.*, 2024). Η ενεργειακή κρίση της δεκαετίας του 1970, μαζί με την ταυτόχρονη έρευνα και ανάπτυξη τεχνολογιών για τα διαστημικά προγράμματα, οδήγησε σε αυξημένο ενδιαφέρον για τις εναλλακτικές πηγές ενέργειας, και πιο συγκεκριμένα για την ηλιακή. Οι επενδύσεις στην έρευνα, την βελτίωση της απόδοσης και τη μείωση του κόστους, συνέβαλαν ουσιαστικά στην ανάπτυξη της ηλιακής τεχνολογίας. Την ίδια περίοδο εισήχθησαν πολιτικές και κίνητρα με σκοπό την προώθηση της χρήσης της ηλιακής ενέργειας, οδηγώντας σε αύξηση των εγκαταστάσεων και των τεχνολογικών εξελίξεων (Chu *et al.*, 2024).

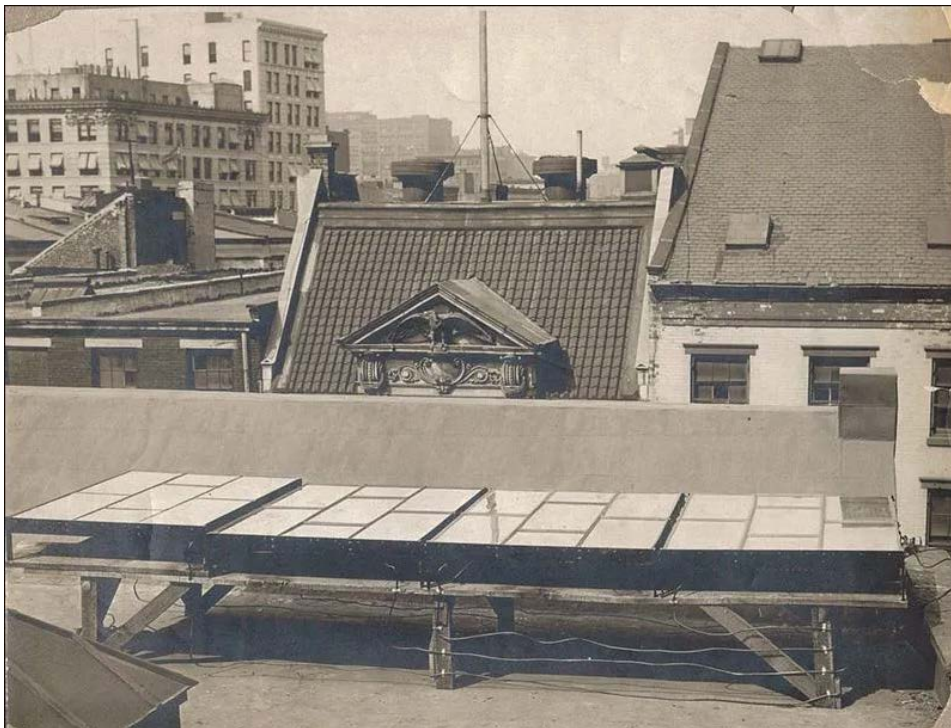
Από τη δεκαετία του 1980, χάρη στις υψηλότερες αποδόσεις και το χαμηλότερο κόστος, τα φωτοβολταϊκά παρουσίασαν σημαντική αύξηση στην ζήτησή τους. Μέχρι τη δεκαετία του 1990, η απόδοση των ηλιακών κυψελών συνέχισε να βελτιώνεται, φθάνοντας περίπου στο 15-20% για τους εμπορικά διαθέσιμους συλλέκτες, ενώ παρατηρήθηκε μείωση του οικονομικού κόστους, με αποτέλεσμα οι ηλιακοί συλλέκτες να γίνουν πιο διαδεδομένοι σε οικιακές και εμπορικές εφαρμογές (Chu *et al.*, 2024). Οι πρώτες προσιτές φωτοβολταϊκές διατάξεις εφαρμόστηκαν σε διάφορες πτυχές την ανθρώπινης καθημερινότητας, όπως σε υπολογιστές τσέπης, σηματοδότες, φώτα σε εθνικές οδούς, αντλίες νερού για αγροτική χρήση και μικρά οικιακά συστήματα θέρμανσης (Masters, 2013).

Από τις αρχές του 21ου αιώνα, η ανάπτυξη και η παραγωγή φωτοβολταϊκών κυττάρων ήταν ραγδαία, οδηγώντας σε εγκαταστάσεις από μερικές δεκάδες Watt, όπως για ηλιακά συστήματα στα νοικοκυριά, μέχρι και μεγάλα συστήματα παραγωγής εκατοντάδων Megawatt σε περιοχές με αυξημένη ηλιοφάνεια σε όλη τη Γη (Masters, 2013).

Οι κυβερνητικές πολιτικές και οι παγκόσμιες πρωτοβουλίες με στόχο τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής έχουν επιταχύνει περαιτέρω την υιοθέτηση παραγωγής ενέργειας από Φ/Β. Αρκετές χώρες ανά την υφήλιο έχουν θέσει φιλόδοξους στόχους για την παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές,

με την ηλιακή ενέργεια να αποτελεί καθοριστικό ρόλο στα σχέδια αυτά. Ως αποτέλεσμα, οι εγκαταστάσεις ηλιακών συλλεκτών έχουν αυξηθεί κατακόρυφα και ο κλάδος συνεχίζει να καινοτομεί, μειώνοντας το κόστος και βελτιώνοντας την αποδοτικότητα ως προς την παραγόμενη ενέργεια. Οι σύγχρονοι ηλιακοί συλλέκτες μπορούν να επιτύχουν αποδόσεις που ξεπερνούν το 20%, ενώ ταυτόχρονα οι ερευνητές διερευνούν νέα υλικά και τεχνολογίες, όπως τα κύτταρα περοβσκίτη, που παρουσιάζουν ακόμη μεγαλύτερες επιδόσεις.

Σήμερα, οι φωτοβολταϊκές τεχνολογίες αποτελούν βασικό στοιχείο του παγκόσμιου ενεργειακού τοπίου, παρέχοντας μια καθαρή και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που συμβάλλει τόσο στη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα όσο και στον μετριασμό των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής (Chu *et al.*, 2024).



Εικόνα 1-3: Η πρώτη εγκατάσταση φωτοβολταϊκών κελιών από τον Charles Fritts στην Νέα Υόρκη το 1884 (Chu *et al.*, 2024)

1.2.3 Τεχνολογίες φωτοβολταϊκών

Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική τάση και αντίστοιχα σε ηλεκτρικό ρεύμα, είναι εφικτή με την ανάπτυξη ειδικών τεχνολογιών, τους ηλιακούς συλλέκτες, που αποτελούν την πιο διαδεδομένη μέθοδο δέσμευσης και ενεργειακής αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας. Ένα φωτόνιο, το οποίο έχει μικρό μήκος κύματος και αρκετά υψηλή ενέργεια, μπορεί να προκαλέσει διέγερση ενός ηλεκτρονίου σε ένα φωτοαγωγίμο υλικό, με αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο να αποδεσμευτεί από το άτομο στο οποίο ανήκει. Η διέγερση αυτή προκαλείται όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι ίση ή μεγαλύτερη από αυτήν του ενεργειακού διάκενου του ημιαγωγίμου υλικού. Τα ηλεκτρόνια μετατοπίζονται προς μια μεταλλική επαφή ως ηλεκτρικό ρεύμα παρουσία ηλεκτρικού πεδίου (Masters, 2013). Μεγαλύτερα ενεργειακά διάκενα παράγουν υψηλότερες μέγιστες επιτεύξιμες διαφορές δυναμικού, αλλά με το κόστος της μειωμένης απορρόφησης του ηλιακού φωτός και, επομένως, του μειωμένου ρεύματος. Αυτό το άμεσο αντιστάθμισμα

σημαίνει ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό υλικών, που έχουν ενεργειακό διάκενο σε ένα βέλτιστο εύρος, είναι κατάλληλο για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων, γνωστό και ως όριο Shockley-Queisser. Το ιδανικό φωτοβολταϊκό υλικό έχει ενεργειακό διάκενο στην περιοχή 1-1,8 eV (Sutherland, 2020). Ο Ήλιος αποτελεί την κινητήρια δύναμη για τα φωτοβολταϊκά, καθώς το 50% της ηλιακής ακτινοβολίας που εισέρχεται στην ατμόσφαιρα της Γης είναι σε μορφή άμεσης και διάχυτης ακτινοβολίας και εκτιμάται πως είναι περίπου 6000 φορές μεγαλύτερη της συνολικής ενεργειακής ανθρώπινης ζήτησης (Masters, 2013).

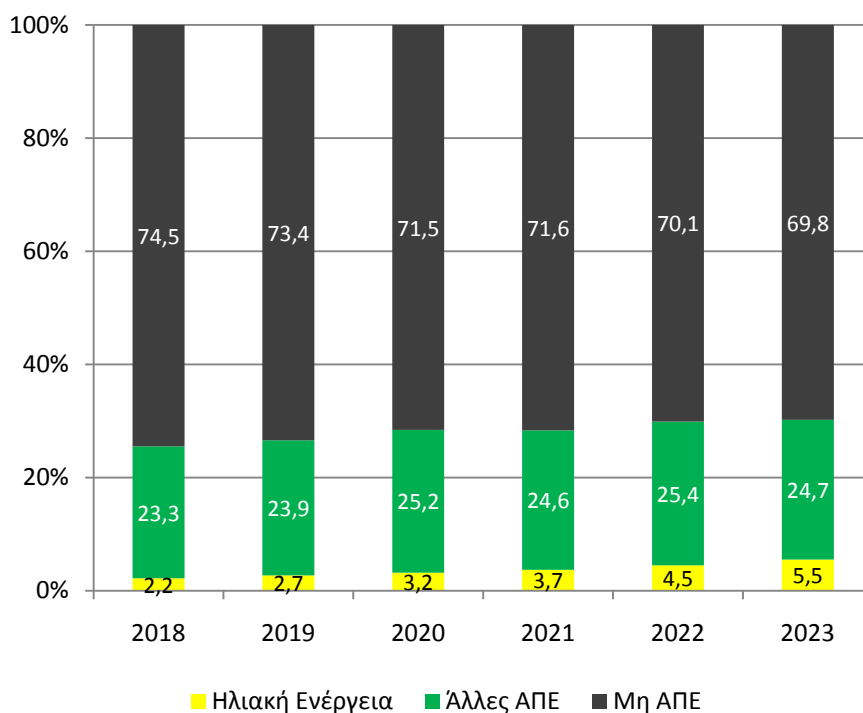
Κατά την τελευταία δεκαετία, η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών πάνελ είχε έντονη τεχνολογική ανάπτυξη και αποτελούν πλέον την ταχύτερα αναπτυσσόμενη πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Οι κύριοι τύποι τεχνολογιών φωτοβολταϊκών στοιχείων και μονάδων είναι το κρυσταλλικό πυρίτιο, τα λεπτά υμένια και οι μονάδες πολλαπλών επαφών (πολλαπλές επαφές p-n από διαφορετικά ημιαγώγιμα υλικά που απορροφούν διαφορετικά μήκη κύματος του φωτός). Τα φωτοβολταϊκά μπορούν να είναι επίγεια ή ενσωματωμένα σε κτίρια. Ανάλογα με τον τρόπο διαχείρισης της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, τα συστήματα μπορούν να είναι συνδεδεμένα στο δίκτυο, αυτόνομα ή συνδεδεμένα στο δίκτυο με εφεδρική μπαταρία (Chatzipanagi *et al.*, 2022).

Οι πρώτες εγκαταστάσεις φωτοβολταϊκών βασίστηκαν στις στρατηγικές της αγοράς των επιδοτήσεων, κυρίως στην Ιαπωνία και τη Γερμανία, στα τέλη της δεκαετίας του 1990, γεγονός που τροφοδότησαν μια βιομηχανία δισεκατομμυρίων δολαρίων που αυξάνει την οικονομική της σημασία και που γνωρίζει εκπληκτική ανάπτυξη (Bagnall *et al.*, 2008).

Συγκεκριμένα, περίπου το 93% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής φωτοβολταϊκών στοιχείων το 2021 πραγματοποιήθηκε στην Κίνα, ενώ το υπόλοιπο κυρίως στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική. Όσον αφορά τη σωρευτική χωρητικότητα, η Κίνα προηγείται με 35%, ακολουθούμενη από την Ευρώπη με 17,7% και τη Βόρεια Αμερική με 12% (Bošnjaković *et al.*, 2023). Στην ΕΕ, με την υιοθέτηση της «Μακροπρόθεσμης στρατηγικής για το 2050», και την αναθεώρησή της με την Οδηγία 2023/2413/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, προβλέπεται η συλλογική συνεισφορά των κρατών-μελών από ΑΠΕ στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας της Ένωσης, σε 45% έως το 2030. Εντός του 2023 παρατηρήθηκε αύξηση κατά 40%, στην εγκατάσταση Φ/Β στην ΕΕ, ενώ η συνολική παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ έφτασε το 44,7%. Η συνεισφορά της ηλιακής ενέργειας και άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας παρουσιάζεται στο Σχήμα 1-1.

Το 2023, η παγκόσμια σωρευτική ηλιακή φωτοβολταϊκή ισχύς ανήλθε σε 1.624 GW, με περίπου 447 GW νέας φωτοβολταϊκής ισχύος εγκατεστημένης το ίδιο έτος. Αντίστοιχα, το 2023, περίπου 55,9 GW ηλιακής ενέργειας εγκαταστάθηκαν σε ολόκληρη την ΕΕ, διαθέτοντας πλέον σωρευτική εγκατεστημένη ισχύ 263 GW και έναν από τους παλαιότερους στόλους ηλιακών συστημάτων στον κόσμο (Anaïs Gouabault *et al.*, 2024). Η μέση απόδοση των φωτοβολταϊκών μονάδων αυξήθηκε από 9% το 1980 σε 14,7% το 2010 και 20,9% το 2021. Η εργασιακή απασχόληση στη βιομηχανία Φ/Β στην ΕΕ παρουσίασε αύξηση περίπου 17% κατά την περίοδο 2015 και 2020 (Chatzipanagi *et al.*, 2022).

Ο τομέας των φωτοβολταϊκών έφτασε σε ιστορικό ορόσημο παραγωγής την άνοιξη του 2022, όπου σημειώθηκε 1 TW σωρευτικής εγκατεστημένης φωτοβολταϊκής ισχύος. Την ίδια χρονιά η ετήσια παραγωγή ηλιακής ενέργειας ήταν της τάξης των 200 έως 230 GW. Το επόμενο ορόσημο TW, 1 TW ετήσιας παραγωγής, αναμένεται να επιτευχθεί εντός των επόμενων 5 έως 7 ετών και να φθάσει ακόμη και τα 2 TW στις αρχές της επόμενης δεκαετίας (Chatzipanagi *et al.*, 2022).



Σχήμα 1-1: Συνεισφορά της ηλιακής ενέργειας και άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας (Schmela *et al.*, 2024)

1.2.4 Τρέχουσα τεχνολογική κατάσταση φωτοβολταϊκών

Η βιομηχανία των φωτοβολταϊκών πάνελ αποτελείται από ένα φάσμα τεχνολογιών, συμπεριλαμβανομένων των τεχνολογιών πυριτίου και μιας ποικιλίας τεχνολογιών λεπτού υμενίου. Οι διαθέσιμες τεχνολογίες, αλλά και εκείνες που αναπτύσσονται, έχουν ομαδοποιηθεί στις σημερινές τεχνολογίες πρώτης και δεύτερης γενιάς και τις μελλοντικές τεχνολογίες, της τρίτης γενιάς.

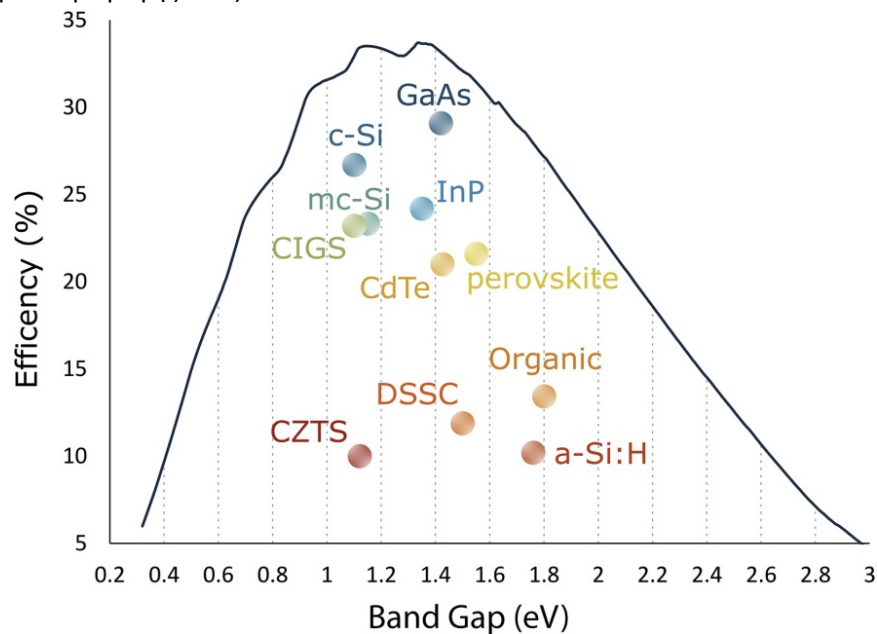
Η επικρατέστερη τεχνολογία στην τρέχουσα παραγωγή φωτοβολταϊκών, αποτελεί τις ηλιακές κυψέλες μονής σύνδεσης, που βασίζονται σε πλακίδια πυριτίου, συμπεριλαμβανομένων του μονοκρυσταλλικού (sc-Si) και του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (mc-Si). Αυτοί οι τύποι διατάξεων με πλακίδια πυριτίου, χαρακτηρίζονται, κατά κύριο λόγο, ως τεχνολογίες πρώτης γενιάς. Η κατασκευή τους βασίζεται στην χρήση μονοκρυσταλλικού πυριτίου (sc-Si) αντίστοιχου με τις τεχνολογίες παραγωγής πυριτίου ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (integrated circuit, IC). Τα φωτοβολταϊκά πυριτίου πρώτης γενιάς, επωφελήθηκαν σε μεγάλο βαθμό από τη συμβίωσή τους με τη βιομηχανία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, η οποία παρείχε τα υλικά, την τεχνογνωσία και τα εργαλεία κατασκευής που ήταν απαραίτητα για την ταχεία μετάβαση σε παραγωγή μεγάλης κλίμακας (Bagnall *et al.*, 2008). Επιπλέον, τα ηλιακά στοιχεία πρώτης γενιάς έχουν μεγάλο πάχος (π.χ. 200 μm) και μια μόνο επαφή p-n.

Οι τεχνολογίες δεύτερης γενιάς είναι διατάξεις που στοχεύουν στη χρήση λιγότερου υλικού, διατηρώντας παράλληλα τις αποδόσεις των φωτοβολταϊκών πρώτης γενιάς. Οι ηλιακές κυψέλες δεύτερης γενιάς χρησιμοποιούν άμορφο πυρίτιο (a-Si), δισεληνοϊνδιούχο χαλκό (CuInSe₂ (CIS), με προσθήκη γαλλίου CuIn(Ga)Se₂ ή CIGS), τελουριούχο κάδμιο (CdTe),

αρσενικούχο γάλλιο GaAs , που εναποτίθενται σε υποστρώματα χαμηλού κόστους, όπως το γυαλί. Οι τεχνολογίες αυτές λειτουργούν επειδή το CdTe, το CIGS και το a-Si απορροφούν το ηλιακό φάσμα πολύ πιο αποτελεσματικά από το sc-Si ή το mc-Si και χρησιμοποιούν μόνο 1-10 μm πάχος ενεργού υλικού (Bagnall *et al.*, 2008).

Τα φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς περιλαμβάνουν διαδοχικά πολυστρωματικά στοιχεία, quantum dots και τεχνολογίες που μπορούν να δημιουργήσουν περισσότερα από ένα ζεύγη οπής-ηλεκτρονίου ανά φωτόνιο. Μερικές από αυτές τις τεχνολογίες είναι ικανές να υπερβούν τα όρια της θεωρητικής απόδοσης των Shockley-Queisser. Τα στοιχεία a-Si και GaAs εμπίπτουν και στην κατηγορία της τρίτης γενιάς, όταν αποτελούν μέρος ηλιακών κυψελών πολλαπλών συνδέσεων (Masters, 2013).

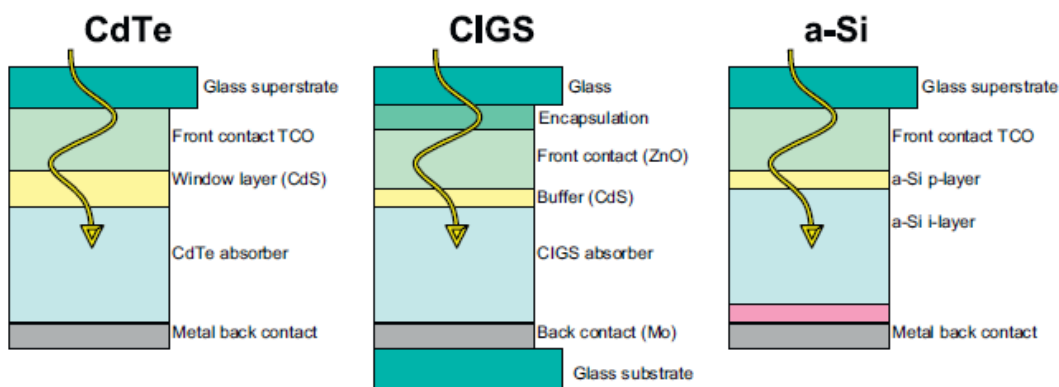
Το Σχήμα 1-2 παρουσιάζει την αποδοτικότητα των φωτοβολταϊκών στοιχείων σε σχέση με την τεχνολογία παραγωγής τους.



Σχήμα 1-2: Αποδοτικότητα των Φ/Β σε σχέση με την τεχνολογία παραγωγής τους (Sutherland, 2020)

1.2.4.1 Φωτοβολταϊκά δεύτερης γενιάς

Παρά την ιστορική σημασία της κυψέλης sc-Si, τα φωτοβολταϊκά κελιά πρώτης γενιάς θα μειωθούν στο μέλλον, κυρίως λόγω της αυξημένης κατανάλωσης ενέργειας που απαιτεί η κατασκευή τους (υψηλής καθαρότητας Si). Αντίθετα, τα Φ/Β δεύτερης γενιάς (Σχήμα 1-3) πλεονεκτούν, επειδή απαιτείται ελάχιστη ποσότητα υλικού για την εναπόθεση ενός υμενίου πάχους 1 ή 2 μm. Στο πάχος αυτό, όλα τα υλικά προσεγγίζουν τον κορεσμό του ρεύματος φωτονίων, ενώ το κρυσταλλικό Si απαιτεί σημαντικά μεγαλύτερο πάχος για πλήρη απορρόφηση φωτονίων (Messenger *et al.*, 2017).



Σχήμα 1-3: Τομή Φ/Β λεπτού υμενίου CdTe, CIGS και a-Si (Bagnall *et al.*, 2008)

Κυψέλες άμορφου πυριτίου (a-Si)

Τα πρώτα φωτοβολταϊκά στοιχεία πυριτίου ήταν μονοκρυσταλλικά. Τα μονοκρυσταλλικά κύτταρα είναι τα πιο αποδοτικά και πιο ανθεκτικά από τις τεχνολογίες των φωτοβολταϊκών κυττάρων πυριτίου, αλλά είναι επίσης τα πιο ενεργοβόρα στην παραγωγή τους. Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκαν και άλλες ποικιλίες κυψελών πυριτίου. Οι πολυκρυσταλλικές κυψέλες είναι λιγότερο αποδοτικές, αλλά λιγότερο ενεργοβόρες. Οι κυψέλες a-Si (άμορφου πυριτίου) είναι ακόμη λιγότερο ενεργοβόρες, αλλά έχουν χαμηλότερες αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Ωστόσο, δεδομένου ότι το a-Si είναι ένα υλικό άμεσου ενεργειακού διάκενου με ενεργειακό διάκενο μεγαλύτερο από το καθαρό πυρίτιο, έχει πολύ μεγαλύτερη σταθερά απορρόφησης από το κρυσταλλικό πυρίτιο, με μέγιστη απορρόφηση σε μήκος κύματος πιο κοντά στην κορυφή του ηλιακού φάσματος, και συνεπώς είναι κατάλληλο υλικό για κυψέλες λεπτού υμενίου. Πρόσθετες αυξήσεις της απόδοσης έχουν επιτευχθεί για το a-Si με τη χρήση δομών κυψελών πολλαπλών συνδέσεων.

Το a-Si δεν έχει προβλέψιμη κρυσταλλική δομή. Τα άτομά του βρίσκονται κατά κύριο λόγο σε τυχαίες γωνίες και αποστάσεις μεταξύ τους. Ως αποτέλεσμα, πολλοί από τους δυνητικούς ομοιοπολικούς δεσμούς στο πυρίτιο δεν ολοκληρώνονται, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια σθένους του πυριτίου να αναζητούν ένα άλλο ηλεκτρόνιο για τη δημιουργία ζεύγους. Αυτά τα ηλεκτρόνια προκαλούν έναν μεγάλο αριθμό ισοδύναμων καταστάσεων πρόσμιξης στο ενεργειακό διάκενο. Επιπλέον, η μη κρυσταλλική φύση του υλικού έχει ως αποτέλεσμα πολύ χαμηλές τιμές για τις κινητικότητες των ηλεκτρονίων. Οι καταστάσεις πρόσμιξης είχαν συνήθως ως αποτέλεσμα την παγίδευση των κινητών φορέων, οπότε ο συνδυασμός των καταστάσεων πρόσμιξης και των μειωμένων ιδιοτήτων μεταφοράς κατέστησε αρχικά το a-Si ως ένα μάλλον φτωχό ημιαγωγικό υλικό.

Όμως οι φυσικοί στερεάς κατάστασης επιβεβαίωσαν ότι οι ατελείς δεσμοί μπορούσαν να παθητικοποιηθούν με το υδρογόνο, με τα μεμονωμένα ηλεκτρόνια του να αναζητούν μεμονωμένα ηλεκτρόνια, με τα οποία θα μπορούσαν να συνδεθούν ομοιοπολικά. Αυτό μείωσε σημαντικά τον αριθμό των καταστάσεων πρόσμιξης στο ενεργειακό διάκενο. Ένα άλλο θετικό χαρακτηριστικό του συστήματος a-Si:H είναι ότι έχει άμεσο ενεργειακό διάκενο κοντά στο 1,75 eV, με αποτέλεσμα υψηλό συντελεστή απορρόφησης (Messenger *et al.*, 2017).

Κυψέλες αρσενικούχου γαλλίου (GaAs)

Το GaAs καθίσταται ένα ελκυστικό φωτοβολταϊκό υλικό λόγω του ενεργειακού διάκενου των 1,43 eV. Ιστορικά, το υψηλό κόστος παραγωγής περιόριζε κάποτε τη χρήση των φωτοβολταϊκών στοιχείων GaAs σε διαστημικές και άλλες εξειδικευμένες χρήσεις, όπως σε συγκεντρωτικούς συλλέκτες. Οι πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία συγκεντρωτικών ηλιοθερμικών συστημάτων, ωστόσο, επιτρέπουν τη χρήση σημαντικά λιγότερου ενεργού υλικού σε μια μονάδα, έτσι ώστε να είναι πλέον διαθέσιμες στο εμπόριο οικονομικά αποδοτικές, επίγειες μονάδες. Η παραγωγή καθαρού αρσενικούχου γαλλίου απαιτεί πρώτα την παραγωγή καθαρού γαλλίου και καθαρού αρσενικού. Τα δύο υλικά συνδυάζονται στη συνέχεια για να σχηματιστεί το GaAs. Οι περισσότερες σύγχρονες κυψέλες GaAs αποτελούνται από λεπτά υμένα GaAs που αναπτύσσονται σε υποστρώματα όπως το Ge με μια ποικιλία διαδικασιών ανάπτυξης λεπτού υμενίου. Η κατασκευή τους είναι ακριβή όμως είναι ενεργειακά πολύ αποδοτικές (Messenger *et al.*, 2017).

Κυψέλες χαλκοπυριτών CIGS

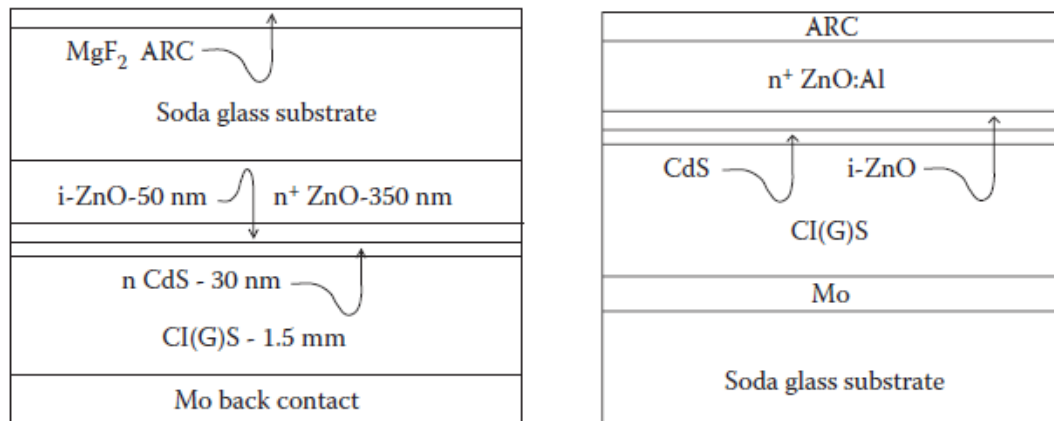
Ο δισεληνοϊνδιούχος χαλκός, CuInSe_2 , ευρύτερα γνωστός με τα αρχικά CIS, είναι ένα τριαδικό στοιχείο που αποτελείται από τα στοιχεία του χαλκού, του ινδίου και του σεληνίου (Masters, 2013). Το πρώτο φωτοβολταϊκό στοιχείο CIS, χωρίς το Ga, κατασκευάστηκε το 1974 από μια ομάδα των Bell Laboratories. Το CIS επιλέχθηκε ως πιθανό φωτοβολταϊκό υλικό λόγω του ελκυστικού άμεσου ενεργειακού διάκενου (1,0 eV), του πολύ υψηλού συντελεστή οπτικής απορρόφησης και της δυνητικά οικονομικής παρασκευής του. Μετά από περισσότερα από 10 χρόνια δοκιμών πεδίου και συνεχείς έρευνες για την ανάπτυξη της συγκεκριμένης τεχνολογίας, οι εμπορικές μονάδες CIGS είναι πλέον διαθέσιμες. Μια δημιουργική εξέλιξη ήταν ο εγκιβωτισμός των κυψελών CIGS σε κυλινδρική γεωμετρία, σε μεγέθη παρόμοια με τους τυπικούς λαμπτήρες φθορισμού (Messenger *et al.*, 2017).

Τα στοιχεία από CIS έχουν ενεργειακό διάκενο που ανέρχεται σε 1.0 eV, μέγεθος το οποίο θεωρείται σημαντικά χαμηλότερο από την ιδανική τιμή ενεργειακού διάκενου η οποία είναι περίπου 1.4 eV. Όταν το γάλλιο χρησιμοποιείται ως η τριαδική ουσία αντί για το ίνδιο, η ουσία που παράγεται ως αποτέλεσμα διαθέτει ενεργειακό διάκενο με τιμή ίση με 1.7 eV, η οποία είναι υψηλότερη από την ιδανική. Έχει παρατηρηθεί ότι με την αντικατάσταση του γαλλίου με μικρή ποσότητα από το ίνδιο στο εσωτερικό του υλικού του CIS, το σχετικά χαμηλού ενεργειακό φάσμα του CIS αυξάνεται κι η απόδοση βελτιώνεται. Το γεγονός αυτό συνάδει με την ερμηνεία του περιοδικού πίνακα, κατά την οποία το ενεργειακό διάκενο αυξάνεται όσον αφορά τα στοιχεία που βρίσκονται σε υψηλότερες σειρές στον πίνακα. Αναμειγνύοντας τα δύο είναι πιθανό να προκύψουν οποιεσδήποτε τιμές ενεργειακού διάκενο μεταξύ του 1.0 και του 1.7 eV που μπορεί να είναι το επιθυμητό αποτέλεσμα (Masters, 2013).

Κατά την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών κυψελών νέας τεχνολογίας, συνήθως επιδιώκεται να κατασκευάζονται πρώτα κυψέλες μικρής κλίμακας προκειμένου να διαπιστωθεί αν είναι πρακτικό να επεκταθεί η τεχνολογία σε κυψέλες και μονάδες μεγαλύτερης έκτασης. Η υψηλότερη απόδοση που επιτεύχθηκε για ένα εργαστηριακό κύτταρο CIGS ήταν 19,4% το 2008 και 22,3% το 2015 (Messenger *et al.*, 2017). Τον Φεβρουάριο του 2024 επιτεύχθηκε νέα βελτίωση με απόδοση 23,64%. Η εξέλιξη αυτή προέκυψε από τη συνεργασία μεταξύ της εταιρείας First Solar European Technology Center (πρώην Evolar) και του Πανεπιστημίου της Ουψάλα (Keller *et al.*, 2024). Η αυξημένη απόδοση προκύπτει από τις βελτιώσεις στο στρώμα απορρόφησης CIS και

στη διαδικασία σχηματισμού προσμίξεων. Σαφώς, οι δυσχερείς προκλήσεις στην ανάπτυξη μονάδων συνίσταται στο να ξεπεραστούν οι παράγοντες που οδηγούν σε υποβάθμιση της απόδοσης των κυψελών. Για να επιτευχθεί αυτό απαιτείται η κατανόηση των παραγόντων που προκαλούν υποβάθμιση. Ορισμένοι από αυτούς περιλαμβάνουν τον γενικό σχεδιασμό της διάταξης, τον σχεδιασμό του πλέγματος επαφής, τις αντι-ανακλαστικές επιστρώσεις και την αντίσταση φύλλου των στρωμάτων παραθύρου.

Το Σχήμα 1-4 παρουσιάζει τυπικές διατομές Φ/Β στοιχείων τύπου CIGS, όπου φαίνεται η αντι-ανακλαστική επιφάνεια (ARC), τα στρώματα του ZnO και CdS, το λεπτό υμένιο (CIGS) όπως επίσης και η επίστρωση του Mo.



Σχήμα 1-4: Τυπικές διατομές Φ/Β στοιχείων τύπου CIGS (Messenger *et al.*, 2017)

Κυψέλες CdTe

Οι κυψέλες CdTe έχουν, θεωρητικά, μέγιστο όριο απόδοσης κοντά στο 25%. Το υλικό έχει ένα ευνοϊκό άμεσο ενεργειακό διάκενο και μια μεγάλη σταθερά απορρόφησης, επιτρέποντας κύτταρα πάχους μερικών μικρομέτρων. Μέχρι το 2001, είχαν επιτευχθεί αποδόσεις που πλησίαζαν το 17% για εργαστηριακές κυψέλες και οι αποδόσεις των μονάδων είχαν φθάσει το 11% για την καλύτερη μονάδα μεγάλης επιφάνειας (8390 cm²). Στη συνέχεια, οι προσπάθειες επικεντρώθηκαν στην κλιμάκωση της διαδικασίας κατασκευής για τη μαζική παραγωγή των κυψελών, με αποτέλεσμα να επιτευχθεί κόστος παραγωγής μικρότερο από 1,00 \$/W το 2008. Το κόστος αυτό περιελάμβανε ένα λογαριασμό μεσεγγύησης που θα χρησιμοποιούνταν για την ανακύκλωση των υλικών στο τέλος της διάρκειας ζωής των μονάδων.

Αν και το Te δεν εμφανίζεται σε αφθονία στη φύση, όπως άλλα συστατικά των κυψελών, το Cd και το Te είναι διαθέσιμα σε επαρκείς ποσότητες για την παραγωγή συστοιχιών πολλών Gigawatt. Υπάρχουν διεργασίες για την ανακύκλωση Φ/Β CdTe που οδηγούν στην ανάκτηση γυαλιού, CdCO₃ (σταβίτης) και ηλεκτρολυτικά καθαρισμένου Te με κόστος μικρότερο από 0,04 \$/W (Messenger *et al.*, 2017).

1.2.5 Διαχείριση φωτοβολταϊκών αποβλήτων

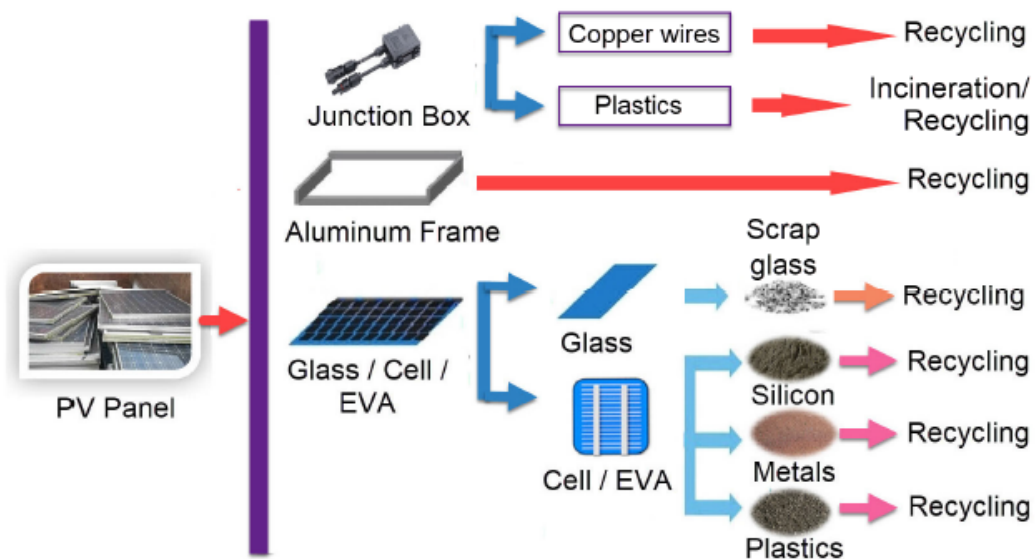
Εντός των επόμενων ετών - δεκαετιών, ο όγκος των ηλιακών συλλεκτών που θα βρίσκεται στο τέλος του κύκλου ζωής τους (End-of-Life cycle, EOL), αναμένεται να είναι αρκετά μεγάλος και θα είναι αναγκαία η ορθολογική περιβαλλοντική διαχείρισή τους. Σύμφωνα με την Οδηγία

2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, τα Φ/Β απόβλητα εμπίπτουν στην κατηγορία 4 των ΑΗΗΕ. Με την οδηγία αυτή εξασφαλίζεται τόσο η ανακύκλωση όσο και η εκμετάλλευση των χρήσιμων υλικών που περιέχουν οι ηλιακές κυψέλες. Πιο αναλυτικά, η οδηγία θεσπίζει ελάχιστο στόχο ανάκτησης 85% με το 80% των υλικών αυτών να ανακυκλώνεται σε νέα προϊόντα.

Στο τέλος του 2050, οι σωρευτικές παγκόσμιες ροές φωτοβολταϊκών αποβλήτων προβλέπεται να έχουν φθάσει τους 60-78 ΜΤ. Η αύξηση των φωτοβολταϊκών αποβλήτων παρουσιάζει νέα περιβαλλοντικά εμπόδια ενώ ταυτόχρονα προσφέρει νέες οικονομικές ευκαιρίες για πιθανές επενδύσεις. Μέχρι το 2030 οι χώρες με τις μεγαλύτερες ποσότητες φωτοβολταϊκών αποβλήτων προβλέπεται να είναι η Κίνα, η Γερμανία και η Ιαπωνία (Dinva *et al.*, 2023).

Για τη διαχείριση των αποβλήτων αυτών, υπάρχουν διαφορετικές επιλογές όπως η επαναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση και η υγειονομική ταφή. Η υγειονομική ταφή είναι μια απλή επιλογή, αλλά είναι η λιγότερο αποδεκτή από πλευράς περιβαλλοντικής προστασίας. Η ανακύκλωση είναι μια πιο σύνθετη επιλογή που είναι περιβαλλοντικά αποδεκτή, αλλά η οικονομική της βιωσιμότητα είναι ακόμη αμφισβητήσιμη. Ο αριθμός των ηλιακών κυψελών που ανακυκλώνονται είναι ακόμη μικρός, καθώς ανέρχεται μόνο σε μερικές χιλιάδες τόνους ετησίως στην Ευρώπη. Συγκεκριμένα εκτιμάται ότι το μέσο παγκόσμιο ποσοστό ανακύκλωσης των φωτοβολταϊκών ήταν 14% το 2019 (Bošnjaković *et al.*, 2023).

Η διαχείριση των Φ/Β αποβλήτων θα μπορούσε να αποτελέσει σημαντικό βιομηχανικό κλάδο καθώς η ανακύκλωσή τους μπορεί να αποδώσει μεγάλο απόθεμα πρώτων υλών και άλλων χρήσιμων υλικών. Τα ανακτημένα υλικά που επιστρέφουν στην οικονομία (γυαλί, αλουμίνιο, χαλκός, πυρίτιο - Σχήμα 1-5) μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νέων Φ/Β πλαισίων ή να πωληθούν στις παγκόσμιες αγορές, αυξάνοντας έτσι την ασφάλεια του μελλοντικού εφοδιασμού σε πρώτες ύλες. Επομένως, η διαχείριση των Φ/Β αποβλήτων θα δημιουργήσει νέες βιομηχανικές δραστηριότητες, θα μπορεί να υποστηρίξει τη δημιουργία σημαντικής οικονομικής ανάπτυξης και θα συνάδει με την παγκόσμια στροφή προς την κυκλική οικονομία και τη βιώσιμη ανάπτυξη.



Σχήμα 1-5: Διάγραμμα ροής ανακύκλωσης Φ/Β πυριτίου (Bošnjaković *et al.*, 2023)

Καθώς οι τρέχουσες φωτοβολταϊκές εγκαταστάσεις φθάνουν στο τελικό στάδιο απόσυρσής τους, η ανακύκλωση και η ανάκτηση υλικών θα είναι προτιμότερες από την απόρριψη των κυψελών σε χώρους υγειονομικής ταφής. Η αναπτυσσόμενη βιομηχανία ανακύκλωσης Φ/Β ξεκινά να επεξεργάζεται τα απόβλητα σε υφιστάμενες και νέες μονάδες ανακύκλωσης. Μακροπρόθεσμα, οι μονάδες που προορίζονται για την ανακύκλωση Φ/Β μπορούν να αυξήσουν τις δυνατότητες επεξεργασίας και να μεγιστοποιήσουν τα έσοδα λόγω της καλύτερης ποιότητας των προϊόντων και της δυνατότητας ανάκτησης μεγαλύτερου ποσοστού των ενσωματωμένων υλικών.

Σήμερα, το μεγαλύτερο ποσοστό των Φ/Β αποβλήτων καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής. Η συγκεκριμένη επιλογή διαχείρισης των αποβλήτων παράγει πρόσθετο κόστος, ενώ οι εγγενείς αξίες των υλικών δεν ανακτώνται από τις υπάρχουσες Φ/Β μονάδες. Ως εκ τούτου, εξετάζονται παγκοσμίως διάφορες μέθοδοι ανακύκλωσης για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των αποβλήτων αυτών και την ανάκτηση των υλικών από τα ηλιακά κελιά.

Αρκετές πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι η ανακύκλωση έχει λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την εξόρυξη πρωτογενών υλικών. Βέβαια, υπάρχει το ενδεχόμενο η χρήση επικίνδυνων χημικών ουσιών κατά την ανακύκλωση να επηρεάζει δυνητικά την υγεία και το περιβάλλον. Επίσης, κατά την ανακύκλωση, μπορεί να απαιτούνται σημαντικοί όγκοι νερού και ενέργειας (Dinva *et al.*, 2023). Γι' αυτό, παραμένει κρίσιμο θέμα η διερεύνηση των συνθηκών ανακύκλωσης και ανάκτησης των χρήσιμων υλών από τα Φ/Β απόβλητα.

1.3 Μολυβδαίνιο (Mo)

1.3.1 Παραγωγή, ζήτηση και ανακύκλωση

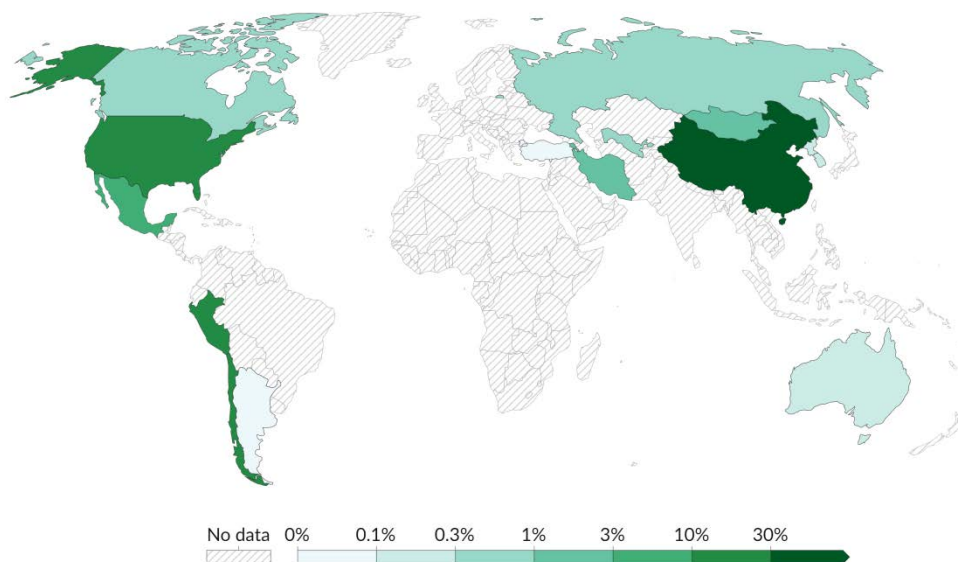
Το μολυβδαίνιο (Mo) είναι μέταλλο της ομάδας VI και απομονώθηκε για πρώτη φορά από τον P. J. Hjelm το 1782. Έχει υψηλή αντοχή και υψηλή αντίσταση στη διάβρωση και χρησιμοποιείται συχνά σε κράματα, ιδίως στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Διατηρεί την αντοχή του σε υψηλές θερμοκρασίες με ικανοποιητικότερα αποτελέσματα σε σχέση με τα περισσότερα άλλα μέταλλα.

Το μολυβδαίνιο είναι ένα σημαντικό στοιχείο για τις υποδομές της σύγχρονης κοινωνίας. Περίπου το 88% του εξορυσσόμενου Mo χρησιμοποιείται σε διάφορα κράματα ή ως πρωτογενές μέταλλο. Περισσότερο από το 80% του μολυβδαινίου βρίσκεται εφαρμογή σε χάλυβες υψηλής ποιότητας για τη βελτίωση μιας σειράς χαρακτηριστικών, όπως η σκληρότητα και η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, στο θαλασσινό νερό και στις διαβρωτικές χημικές ουσίες. Επιπλέον, το μολυβδαίνιο αποτελεί σημαντικό μέταλλο στο πλαίσιο της ενεργειακής μετάβασης που προβλέπεται στη συμφωνία του Παρισιού για το κλίμα. Εκτιμάται ότι ένα παγκόσμιο σενάριο παραγωγής ενέργειας χωρίς ορυκτά καύσιμα, θα απαιτούσε από μόνο του, τόσο μολυβδαίνιο όσο η σημερινή ποσότητα που εξορύσσεται ετησίως. Συνεπώς, η διασφάλιση συνέχειας της διαθεσιμότητας μολυβδαινίου είναι πολύ σημαντική για την κοινωνία και ακόμη περισσότερο για τις μελλοντικές γενιές.

Σημαντική παραγωγή Mo καταγράφεται στις ΗΠΑ, τη Χιλή, την Κίνα, το Περού και το Μεξικό (Σχήμα 1-6). Το μολυβδαίνιο εμφανίζεται κυρίως σε MoS₂ (μολυβδαινίτης), αλλά η συγκέντρωση του MoS₂ στα ορυκτά είναι μικρή. Περίπου ένας τόνος μεταλλεύματος πρέπει να εξορυχθεί, να θρυμματιστεί και να αλεσθεί για να ανακτηθούν περίπου 2 kg Mo. Μετά τη θραύση του μεταλλεύματος, το MoS₂ ανακτάται σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση με επίπλευση. Στη συνέχεια, η φρύξη του MoS₂ απομακρύνει το θείο και οξειδώνει το Mo σε MoO₃ (τριοξείδιο του μολυβδαινίου). Η αναγωγή με H₂ σε υψηλή θερμοκρασία δίνει Mo σε μορφή σκόνης με καθαρότητα της τάξης του 99%. Η σκόνη Mo μπορεί να αντιδράσει με αλογόνα για να σχηματίσει ενώσεις όπως MoF₆ και MoCl₅, οι οποίες είναι κατάλληλες για εναπόθεση Mo σε φάση ατμών (Messenger *et al.*, 2017).

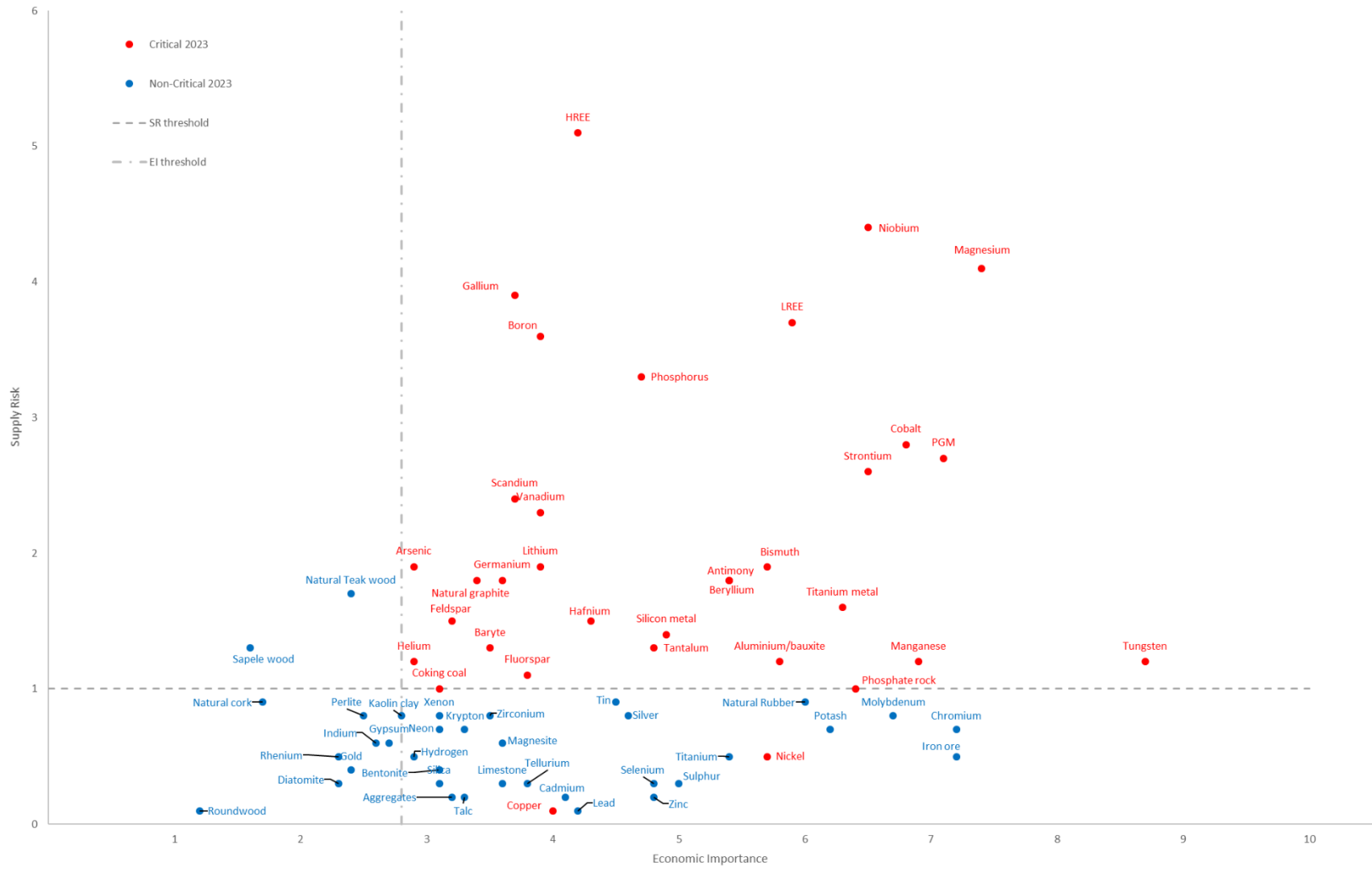
Molybdenum production as a share of the global total, 2023

Production of molybdenum¹ as a share of global molybdenum production. Based on mined, rather than refined², production.



Σχήμα 1-6: Παγκόσμιος χάρτης παραγωγής μολυβδαινίου ανά χώρα για το έτος 2023 (Ritchie *et al.*, 2024)

Η ζήτηση μολυβδαινίου αυξάνεται πολύ γρήγορα. Το 1950, η παγκόσμια παραγωγή μολυβδαινίου ήταν 14.500 T (μετρικοί τόνοι). Μέχρι το 2015 η παραγωγή αυτή είχε αυξηθεί σε 235.000 T (μετρικοί τόνοι). Αυτό ισοδυναμεί με δεκαέξι φορές αύξηση σε διάστημα 65 ετών, ή αλλιώς με ετήσιο ρυθμό αύξησης 4,4%.



Σχήμα 1-7: Οι κρίσιμες πρώτες ύλες σύμφωνα με την αξιολόγηση της ΕΕ για το 2023 (Grohol *et al.*, 2023)

Το μολυβδαίνιο αποτελεί στοιχείο υπό παρακολούθηση σχετικά με την κατηγοριοποίησή του. Επί του παρόντος, η ΕΕ δεν έχει κατατάξει το Μο ως κρίσιμη πρώτη ύλη¹ (Σχήμα 1-7), όμως δεν υπάρχει εξόρυξη ή κατεργασία του στοιχείου μεταξύ των κρατών-μελών της, γεγονός που επιφέρει 100% εξάρτησή της ΕΕ από εισαγωγές του στοιχείου για χρήση στην ευρωπαϊκή βιομηχανία (Grohol *et al.*, 2023).

Σύμφωνα με το Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον (UNEP) η μέγιστη αποδοτικότητα της ανακύκλωσης μολυβδαινίου, που έχει προέλθει από βιομηχανικά απορρίμματα προσεγγίζει το 30%. Εκτιμάται ότι σε παγκόσμιο επίπεδο το ποσοστό αυτό είναι κοντά στο 20%. Ο κύριος λόγος για τον οποίο η ποσότητα δευτερογενούς μολυβδαινίου που ανακυκλώνεται είναι τόσο χαμηλή, οφείλεται στο γεγονός ότι τα παλαιά θραύσματα που περιέχουν Μο συνήθως αγοράζονται και ανακυκλώνονται για την ανάκτηση άλλων μετάλλων, όπως του σιδήρου. Τα θραύσματα χάλυβα τυγχάνουν επεξεργασίας σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου. Το μολυβδαίνιο και άλλα στοιχεία όπως το νικέλιο, το κοβάλτιο, το βολφράμιο και ο χαλκός παραμένουν στον τηγμένο χάλυβα. Με τον τρόπο αυτό, ένα σημαντικό μέρος του μολυβδαινίου που «ανακυκλώνεται» χάνεται σε αραιωμένη μορφή σε διάφορους τύπους χάλυβα χαμηλότερης ποιότητας. Το ποσοστό ανακύκλωσης του Μο δεν αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά όσο η παραγωγή πρωτογενούς Μο παραμένει σχετικά φθηνή.

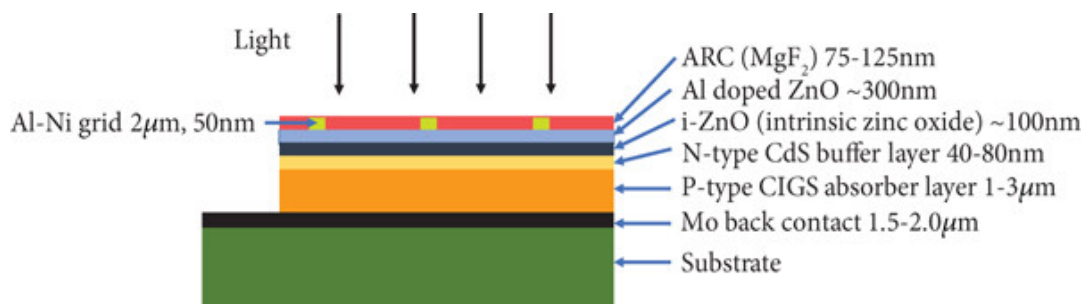
Ένας βιώσιμος ρυθμός εξόρυξης μολυβδαινίου, σε συνδυασμό με την αύξηση του ποσοστού ανακύκλωσής του, θα μπορούσε να οδηγήσει σε μείωση της παγκόσμιας εξόρυξης από 41% έως 85%, ανάλογα με την εκτιμώμενη ποσότητα των διαθέσιμων εξορυσσόμενων πόρων. Η ετήσια εξόρυξη μολυβδαινίου, στην παραπάνω περίπτωση, θα έπρεπε να μειωθεί από 392 kT σε 60-240 kT.

Το μολυβδαίνιο μπορεί να υποκατασταθεί ελάχιστα ή καθόλου στις κύριες εφαρμογές του. Αυτό σημαίνει ότι η απαιτούμενη μείωση της εξαγωγής Μο πρέπει να πραγματοποιηθεί μέσω της αύξησης της ανακύκλωσής του και της βελτίωσης των ποσοστών ανάκτησής του. Για την επίτευξη αυτών των στόχων θα απαιτηθεί ένα ποσοστό ανακύκλωσης, στο τέλος του κύκλου ζωής, της τάξης του 80% (Henckens *et al.*, 2018).

¹ Οι ορυκτές πρώτες ύλες (ΟΠΥ) αποτελούν ένα βασικό πυλώνα των σύγχρονων εκβιομηχανισμένων κοινωνιών. Όμως η αδιάλειπτη εξόρυξη μεταλλευμάτων, η συνεχής αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και η ανάγκη μετάβασης στην κλιματική ουδετερότητα, με μέταλλα και ορυκτά που χρησιμοποιούνται σε τεχνολογίες και προϊόντα χαμηλών εκπομπών, έχουν οδηγήσει στη ζήτηση πρώτων υλών, κυρίως από τις αναπτυσσόμενες χώρες. Ο Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ) προβλέπει ότι η παγκόσμια ζήτηση υλικών θα υπερδιπλασιαστεί από 79 GT το 2023 σε 167 GT το 2060. Ο παγκόσμιος ανταγωνισμός για τις ΟΠΥ θα γίνει εντονότερος την επόμενη δεκαετία. Η εξάρτηση από κρίσιμες πρώτες ύλες (Critical Raw Materials, CRM) σύντομα θα αντικαταστήσει τη σημερινή εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα (όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο). Στο πλαίσιο αυτό, η Πρόεδρος της Ευρωπαϊκής Επιτροπής ανακοίνωσε το 2022 μια νέα νομοθετική πρόταση, την ευρωπαϊκή πράξη για τις κρίσιμες πρώτες ύλες, ιδίως για τον προσδιορισμό στρατηγικών έργων σε όλο το μήκος της αλυσίδας αξιών και τη δημιουργία στρατηγικών αποθεμάτων όπου ο εφοδιασμός με πρώτες ύλες κινδυνεύει. Μεταξύ των μη ενεργειακών, μη γεωργικών πρώτων υλών που αξιολογούνται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, ορισμένες ορίζονται ως κρίσιμες με βάση αντικειμενικά κριτήρια, συμπεριλαμβανομένης της οικονομικής τους σημασίας και του κινδύνου εφοδιασμού τους. Οι κρίσιμες πρώτες ύλες παράγονται και χρησιμοποιούνται συχνά σε σχετικά μικρές ποσότητες, αλλά έχουν ειδικά χαρακτηριστικά που τις καθιστούν απαραίτητα συστατικά για προϊόντα σε στρατηγικούς τομείς όπως οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η ψηφιακή τεχνολογία, η αεροδιαστημική και η αμυντική τεχνολογία. Γνωστά παραδείγματα περιλαμβάνουν τα στοιχεία σπάνιων γαιών που βρίσκονται στους μόνιμους μαγνήτες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή κινητήρων ανεμογεννητριών, το λίθιο που χρησιμοποιείται για μπαταρίες και το πυρίτιο που χρησιμοποιείται για τους ημιαγωγούς.

1.3.2 Τα Φ/Β λεπτού υμενίου ως δευτερογενής πηγή μολυβδαινίου

Το μολυβδαινίο αποτελεί σημαντικό στοιχείο για την κατασκευή ωμικών επαφών και, ως εκ τούτου, έχει ουσιαστικό ρόλο στις τεχνολογίες λεπτού υμενίου ως ένα από τα μέταλλα (ή το μοναδικό μέταλλο) στο οπίσθιο ηλεκτρόδιο μιας κυψέλης λεπτού υμενίου, σε στρώμα πάχους περίπου 500-2000 nm (Σχήμα 1-8). Εναποτίθεται με τη μέθοδο του καταιονισμού, όπου πλάσμα αδρανών αερίων υψηλής ενέργειας εκτοξεύει άτομα από έναν στόχο μολυβδαινίου. Κατά την εκτόξευση τα άτομα εναποτίθενται σε ένα υπόστρωμα, παράγοντας ένα ελεγχόμενο, υψηλής ποιότητας φιλμ με εξαιρετική πρόσφυση. Οι ιδιότητες του μολυβδαινίου παρέχουν αρκετά πλεονεκτήματα όταν το μολυβδαινίο αποτελεί συστατικό του οπίσθιου ηλεκτροδίου καθώς είναι: ανθεκτικό σε θερμοκρασίες έως 650 °C, αντιστέκεται στη διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες και με το σελήνιο σχηματίζει χρήσιμες ενώσεις σεληνίου στη διεπιφάνεια μολυβδαινίου/CIGS.



Σχήμα 1-8: Τομή Φ/Β κυψέλης CIGS (Ong *et al.*, 2018)

Η χρήση μολυβδαινίου στα Φ/Β λεπτού υμενίου εκτιμήθηκε σε πάνω από 160 T (μετρικοί τόνοι) το 2011. Ανάλογα με την αύξηση της ζήτησης για κυψέλες λεπτού υμενίου, η κατανάλωση το 2020 εκτιμάται ότι θα κυμανθεί μεταξύ 1300 και 2600 MT (Shields *et al.*, 2013). Σε πρόσφατη μελέτη για τη δυνατότητα ανάκτησης υλικών από Φ/Β απόβλητα (Kastanaki *et al.*, 2022), υπολογίστηκε ότι, μέχρι το 2040, τα Φ/Β λεπτού υμενίου που εκτιμάται ότι θα αποσυρθούν θα περιέχουν περίπου 95 T Mo (Πίνακας 1-1).

Πίνακας 1-1: Πρόβλεψη ανάκτησης υλικών από Φ/Β (Kastanaki *et al.*, 2022)

Metal/ material	c-Si		a-Si		CdTe		CIGS		Total (tonnes)		Mass share % (by 2040)	Revenue USD (by 2040)	Share economic value (by 2040)	Recycling yield		
	2040	2050	2040	2050	2040	2050	2040	2050	2040	2050						
Glass	3014100	7097188	810	1375	371811	879640	142536	508497	3529257	8486701	65,85	2648707559	28,36	95		
Al	760438	1790575	73445	124586	367	869	14337	51148	848588	1967178	15,83	1692084142	18,11	99,7		
Ag	2659	6262							2659	6262	0,05	1644600384	17,61	95		
Steel	438289	1032022	70267	119195	4876	11536			513432	1162754	9,58	1483768262	15,88	95		
Si	36455	85839	4,54	7,70	1223	2893			37683	88740	0,70	1129284219	12,09	99,9		
EVA	299567	705378	28072	47618	14669	34705	8555	30522	350863	818223	6,55	312267974	3,34	100		
Cu	33689,7	79328	1587,2	2692	12231	28937	475	1693	47983	112650	0,90	309967725	3,32	100		
Te			11,3	19,2	488	1154			499	1173	0,01	42186655	0,45	95		
In			20,5	34,7					47,5	169	68	204	0,001	28125548	0,30	90
Ga									94,9	339	95	339	0,002	25199243	0,27	90
Mg	23965	56430	2313	3923					446	1592	26724	61945	0,50	17726226	0,19	33
Se									94,9	339	95	339	0,002	4248944	0,05	89
Cd			9,1	15,40	488	1154	286	1019	782	2188	0,01	817626	0,009	95		
Sn	2,7	6,4			0,01	0,01	94,9	339	98	345	0,002	604143	0,006	32		
Pb	215	507			17,1	40,6			232	547	0,004	517546	0,006	96		
Ni	48,9	115			17,1	40,6			84	143	0,002	497248	0,005	41		
Mo							94,9	339	95	339	0,002	304099	0,003	18		
Cr			1	1,70	73,5	174			75	176	0,001	147603	0,002	20		
Zn	0,40	0,80	0,7	1,10	0,001	0002	94,9	339	96	341	0,002	67602	0,001	27		
Fe			1,3	2,20					1,3	2,2	0,00002	710	0,00001	90		
Ti	0,24	0,57			0,001	0001			0,2	0,6	0,00001	136	0,000001	52		
Mn			1,7	2,80					1,7	2,8	0,00003	3	0,00000003	37		

1.4 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Η ανάκτηση μολυβδαινίου (Mo) από φωτοβολταϊκά πλαίσια λεπτού υμενίου αποτελεί ένα αξιόλογο πεδίο έρευνας λόγω της αναγκαίας εφαρμογής βιώσιμων πρακτικών ανακύκλωσης αλλά και της κρίσιμης σημασίας του Mo για σύγχρονες βιομηχανικές εφαρμογές.

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη των συνθηκών εκχύλισης του μολυβδαινίου από το λεπτό υμένιο των Φ/Β αποβλήτων με στόχο τη μεγιστοποίηση της ανάκτησής του σε όσο το δυνατό ηπιότερες συνθήκες.

Για τον εντοπισμό των σημαντικών παραγόντων και των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων, εφαρμόστηκε η μεθοδολογία του παραγοντικού σχεδιασμού των δοκιμών εκχύλισης. Ο παραγοντικός σχεδιασμός συμβάλλει στην κατανόηση του τρόπου με τον οποίο κάθε παράγοντας επηρεάζει μεμονωμένα ή συνδυαστικά την ανάκτηση του μετάλλου από την πρώτη ύλη καθώς και την ταυτόχρονη διαλυτοποίηση άλλων μετάλλων ενδιαφέροντος. Έτσι, θα επιλεγούν οι παράγοντες προς μελέτη και τα επίπεδα μεταβολής τους και θα διερευνηθεί πειραματικά η επίδρασή τους στην εκχύλιση του Mo.

Στη συνέχεια, θα γίνει στατιστική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη βοήθεια ειδικού στατιστικού εργαλείου για την ανάπτυξη ενός βέλτιστου μοντέλου πρόβλεψης της ανάκτησης του μετάλλου ενδιαφέροντος. Σκοπός είναι να αναγνωριστούν οι συνθήκες όπου μεγιστοποιείται η απόδοση της διεργασίας εκχύλισης ενώ παράλληλα ελαχιστοποιείται η κατανάλωση χημικών αντιδραστηρίων.

2 Πειραματική διαδικασία

2.1 Προετοιμασία δείγματος Φ/Β αποβλήτου προς υδρομεταλλουργική επεξεργασία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε χρήση φωτοβολταϊκού αποβλήτου λεπτού υμενίου τύπου CIGS. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε φωτοβολταϊκό κύτταρο TF3 της εταιρίας MiaSole, τύπου MS120GG.

Τα φωτοβολταϊκά απόβλητα προς επεξεργασία, δόθηκαν στο Εργαστήριο Επιστήμης & Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Σχολής ΜΜΜ από την εταιρεία ΠΟΛΥΕΚΟ στο πλαίσιο ερευνητικού έργου στο οποίο συμμετείχε το Εργαστήριο και συντονιζόταν από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ (έργο ΦΩΤΟΜΕΓΑ με κωδικό Τ1ΕΔΚ 04249, 2018-2023, Δράση Εθνικής Εμβέλειας «Ερευνώ-Δημιουργώ-Καινοτομώ»).

Η λήψη του δείγματος από τα φωτοβολταϊκά κύτταρα για τη χρήση του στην πειραματική διεργασία, απαιτεί μια συγκεκριμένη σειρά βημάτων, κατά το στάδιο της προετοιμασίας του δείγματος. Αρχικά, με την αποσυναρμολόγηση του φωτοβολταϊκού, αφαιρέθηκε το αλουμινένιο πλαίσιο το οποίο περιβάλλει την κυψέλη καθώς και το κουτί της συνδεσμολογίας.

Στη συνέχεια, τα φωτοβολταϊκά κύτταρα τεμαχίστηκαν σε μικρότερα κομμάτια, σε διαστάσεις περίπου 10 cm x 10 cm, και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία. Τα τεμάχια που προέκυψαν, υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία στην περιοχή των 540-550 °C, με σκοπό την αποδόμηση του EVA και του PVF (Theocharis *et al.*, 2021; Theocharis *et al.*, 2022). Ως αποτέλεσμα, διαχωρίστηκε και εκτέθηκε προς προσβολή η επιφάνεια του λεπτού υμενίου από το επιφανειακό στρώμα γυαλιού. Η επιφάνεια γυαλιού με το επικολημένο λεπτό υμένιο ακολούθως λειοτριβήθηκε σε περιστρεφόμενο μύλο (Μάχου, 2022). Η λεπτομερής σκόνη που προέκυψε χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη στις υδρομεταλλουργικές διεργασίες που περιγράφονται στην παρούσα διπλωματική εργασία. Σε δείγματα του υλικού προσδιορίστηκε η χημική του σύσταση έπειτα από διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό (HNO_3+3HCl).

2.2 Διαλυτοποίηση λεπτού υμενίου

Από το λεπτομερές υλικό λήφθηκαν δείγματα για διαλυτοποίηση εις διπλούν (δείγμα I, δείγμα II, Πίνακας 2-1). Τα δείγματα I και II υποβλήθηκαν σε όξινη χώνευση σε συσκευή μικροκυμάτων (Microdigest 401 του οίκου Prolabo) για 20 min με βασιλικό νερό.

Πίνακας 2-1: Δείγματα προς όξινη χώνευση με βασιλικό νερό

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΤΕΡΕΟ (g)
I	1,0050
II	1,0048

Η όξινη χώνευση είναι η πιο συχνά εφαρμοζόμενη υδροχημική τεχνική προετοιμασίας δειγμάτων. Η διαλυτοποίηση με μικροκύματα αποτελεί ένα εξειδικευμένο τρόπο προετοιμασίας δειγμάτων για στοιχειακή ανάλυση. Η βασική τεχνική πίσω από τη διαλυτοποίηση δειγμάτων με τη βοήθεια μικροκυμάτων είναι η αξιοποίηση της ενέργειας των μικροκυμάτων κατά τη

διαδικασία της όξινης χώνευσης. Μέσω αυτής, ένα στερεό δείγμα ή τα στερεά ενός διαλύματος διαλυτοποιούνται με τη χρήση οξέων. Τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα στην περιοχή από 300 MHz (0,3 GHz) έως 300 GHz, με τυπική συχνότητα 2450 MHz, τόσο για τους οικιακούς όσο και για τους εργαστηριακούς φούρνους μικροκυμάτων. Τα μικροκύματα μετατρέπουν την ηλεκτρομαγνητική ενέργεια σε θερμική, με εξαιρετική απόδοση, γεγονός που οδηγεί σε γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης. Τα σύγχρονα συστήματα προετοιμασίας δειγμάτων με μικροκύματα, επιτρέπουν την επίτευξη θερμοκρασιών έως τους 300 °C και πιέσεις έως τα 200 bar χάρη στον ασφαλή και ανθεκτικό στη διάβρωση σχεδιασμό τους (Microwave Digestion).

Για την παρασκευή του «βασιλικού νερού» αναμείχθηκαν 15 mL HNO₃ και 45 mL HCl, για τη δημιουργία μείγματος με αναλογία όγκων 1:3. Ο συνολικός όγκος του βασιλικού νερού σε κάθε διαλυτοποίηση ήταν 60 mL. Μετά το πέρας της χώνευσης τα δείγματα αφέθηκαν να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το κάθε διάλυμα διηθήθηκε μέσω ηθμού (Whatman™ 604 1/2) σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και ακολούθησε αραίωση στα 100 mL με υπερκάθαρο νερό (18 MΩ, συσκευή purelab flex του οίκου Elga). Τα διηθημένα διαλύματα αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά φιαλίδια και φυλάχθηκαν στους 4 °C μέχρι την χημική τους ανάλυση με φασματομετρία.

2.2.1 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης εισήχθη από τον Walsh και τους συνεργάτες του, στην Αυστραλία, το 1955 και βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας ορισμένου μήκους κύματος από τα άτομα των στοιχείων του δείγματος. Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης αποτελεί πλέον, μια από τις πιο εύχρηστες τεχνικές για τον προσδιορισμό στοιχείων σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και σε μεγάλη ποικιλία δειγμάτων.

Ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από δύο τμήματα: το μηχανικό τμήμα, της παραγωγής των ατόμων των στοιχείων από το δείγμα και το οπτικό τμήμα, όπου γίνεται η ατομική απορρόφηση της εξωτερικής πηγής ακτινοβολίας (Λιοδάκης, 2021).

Αρχικά το δείγμα υποβάλλεται σε ατομοποίηση, δηλαδή παίρνει τη μορφή των ατόμων. Για να συμβεί αυτό, το υγρό δείγμα αναρροφάται στον εκνεφωτή και παίρνει τη μορφή πολύ λεπτών σταγονιδίων. Τα σταγονίδια μετά από μία σειρά εμποδίων και απωλειών (χάνεται το 90% της αρχικής τους ποσότητας) εισέρχονται στη φλόγα. Τα άτομα που σχηματίζονται στη φλόγα, τα περισσότερα των οποίων βρίσκονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση, διαπερνούν την οπτική δέσμη μιας πηγής ακτινοβολίας και διεγείρονται. Η απορρόφησή τους καταγράφεται με τη βοήθεια ενός συστήματος μονοχρωμάτορα και ανιχνευτή.

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου που προσδιορίζουμε, σύμφωνα με το νόμο των Lambert-Beer:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = kc$$

Όπου:

A : η απορρόφηση της ακτινοβολίας

P₀ : η ισχύς της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο νέφος των ατόμων

P : η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, μετά τη διόδο από το νέφος

k : ο συντελεστής αναλογίας ο οποίος εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες

c : η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου στο εισαγόμενο δείγμα

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος ατομοποίησης είναι με φλόγα. Στα περισσότερα φασματόμετρα ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιείται ο λύχνος προανάμιξης, στον οποίο το δείγμα, το οξειδωτικό και το καύσιμο αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα. Η θερμοκρασία της φλόγας εξαρτάται από το είδος του οξειδωτικού και του καυσίμου. Ο συνδυασμός που χρησιμοποιείται συνήθως είναι ακετυλένιο / αέρας με τον οποίο επιτυγχάνεται θερμοκρασία μέχρι και τους 2550 °C. Θεμελιώδης προϋπόθεση είναι η εισαγωγή του δείγματος στη φλόγα με σταθερό και ομοιόμορφο τρόπο. Αυτό επιτυγχάνεται με τον εκνεφωτή (Λιοδάκης, 2021).

2.2.2 Φασματομετρία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES)

Η φασματομετρία οπτικής εκπομπής με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES) είναι μια φασματοσκοπική τεχνική εκπομπής που χρησιμοποιεί ως πηγή διέγερσης το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP). Το πλάσμα εξ ορισμού είναι πολύ θερμό αέριο ή μίγμα αερίων, στο οποίο ένα σημαντικό ποσοστό ατόμων ή μορίων είναι ιονισμένα. Το πλάσμα αργού αντλεί τη συντηρούσα ισχύ του εξ επαγωγής από μαγνητικό πεδίο υψηλής συχνότητας. Με την τεχνική ICP-OES μπορεί να γίνει με μεγάλη ακρίβεια και εκλεκτικότητα ο προσδιορισμός μεγάλου αριθμού στοιχείων. Η γραμμική περιοχή είναι μεγάλη, ενώ υπάρχει η δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης πολλών στοιχείων, π.χ. μέχρι 48 (Λιοδάκης, 2021).

2.3 Ανάκτηση του Mo με υδρομεταλλουργικές μεθόδους

Οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες που έχουν εφαρμοστεί με σκοπό την ανάκτηση μετάλλων από ΑΗΗΕ έχουν αποδειχθεί πιο αποτελεσματικές σε σχέση με τις πυρομεταλλουργικές διεργασίες, κυρίως γιατί οι πρώτες απαιτούν χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και επιφέρουν σημαντικά μικρότερη εκπομπή αέριων ρύπων. Αυτό τις καθιστά ενεργειακά και περιβαλλοντικά προτιμητέες, με χαμηλό κόστος και εγκαταστάσεις μικρότερης κλίμακας. Κατά την υδρομεταλλουργία επιτυγχάνεται η εκλεκτική εξαγωγή των μετάλλων (ή άλλων στοιχείων από μεταλλεύματα ή βιομηχανικά ορυκτά ή μεταλλουργικά παραπροϊόντα) μέσα σε μια υγρή φάση. Η εκχύλιση των μετάλλων πραγματοποιείται με τα κατάλληλα εκχυλιστικά μέσα, όπως ισχυρά οξέα και βάσεις.

Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί χαμηλής συγκέντρωσης θειικό οξύ ως εκχυλιστικό μέσο και να διερευνηθεί η επίδραση ενός οξειδωτικού παράγοντα, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης, διερευνήθηκε η επίδραση της αναλογίας στερεών-υγρού στην απόδοση των δοκιμών εκχύλισης.

2.4 Σχεδιασμός πειραμάτων εκχύλισης

Για τον σχεδιασμό των δοκιμών εκχύλισης, έγινε παραγοντικός σχεδιασμός των πειραμάτων με τη βοήθεια του λογισμικού Design-Expert της εταιρείας Stat-Ease (έκδοση 13). Το λογισμικό αυτό χρησιμοποιήθηκε ως στατιστικό εργαλείο για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων και τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Η χρήση του συγκεκριμένου λογισμικού αποδίδει ένα μαθηματικό μοντέλο παλινδρόμησης το οποίο συμπεριλαμβάνει μόνο τις στατιστικά σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις των παραγόντων.

Οι τρεις παράγοντες που επιλέχθηκαν και τα επίπεδα μεταβολής τους είναι (Πίνακας 2-2):

- Η συγκέντρωση του θειικού οξέος (H_2SO_4), που αποτελεί το εκχυλιστικό μέσο, σε επίπεδα 1 M, 2 M και 3 M
- Η αναλογία στερεού-υγρού (solid to liquid ratio, S/L), με τιμές (g στερεού ανά 100 mL διαλύματος εκχύλισης): 5 g/100 mL, 15 g/100 mL και 25 g/100 mL
- Η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), σε επίπεδα 0 M (απουσία H_2O_2), 1,25 M και 2,5 M

Πίνακας 2-2: Παράγοντες και επίπεδα μεταβολής τους για τον παραγοντικό σχεδιασμό των δοκιμών εκχύλισης

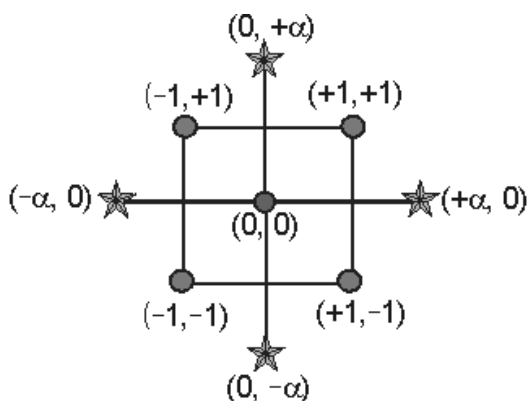
Factor	Name	Units	Min.	Max.	Coded Low	Coded High	Mean	Std. Dev.
A	H_2SO_4 conc	M	1,00	3,00	-1 ↔ 1,00	+1 ↔ 3,00	2,00	0,7255
B	S/L ratio	g/100 mL	5,00	25,00	-1 ↔ 5,00	+1 ↔ 25,00	15,00	7,2500
C	H_2O_2	M	0,00	2,50	-1 ↔ 0,00	+1 ↔ 2,50	1,25	0,9068

Στη συνέχεια, οι παράγοντες σχεδιασμού αντιστοιχίζονται σε όρους οι οποίοι θα διαμορφώσουν γραμμικές ή δευτεροβάθμιες εξισώσεις για την κάθε απόκριση. Λόγω των τριών παραγόντων του πειράματος και των τριών επιπέδων μεταβολής των τιμών τους, δημιουργούνται συγκεκριμένοι όροι (Πίνακας 2-3) οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα εύρος μαθηματικών υπολογισμών, όπως ο υπολογισμός του μέσου όρου, η γραμμική ή μη γραμμική παλινδρόμηση.

Πίνακας 2-3: Αντιστοίχιση παραγόντων σχεδιασμού σε όρους μοντέλου

Όρος	Παράγοντας
A	H ₂ SO ₄ conc (M)
B	S/L ratio (g/100 mL)
C	H ₂ O ₂ (M)
AB	(H ₂ SO ₄)*(S/L ratio)
AC	(H ₂ SO ₄)*(H ₂ O ₂)
BC	(S/L ratio)*(H ₂ O ₂)
A ²	(H ₂ SO ₄) ²
B ²	(S/L ratio) ²
C ²	(H ₂ O ₂) ²
ABC	(H ₂ SO ₄)*(S/L ratio)*(H ₂ O ₂)

Επιλέχθηκε η μέθοδος του σχεδιασμού της επιφάνειας απόκρισης (Response Surface Design) και ο κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός (Central Composite Design, CCD). Ο σχεδιασμός CCD βασίζεται σε παραγοντικό σχεδιασμό 2 επιπέδων, ο οποίος ενισχύεται με κεντρικά και αξονικά σημεία για την προσαρμογή δευτεροβάθμιων μοντέλων. Τα κεντρικά σημεία αναπαράγονται για να παρέχουν ικανοποιητική πρόβλεψη κοντά στο κέντρο του χώρου των παραγόντων. Συνεπώς, ο σχεδιασμός CCD περιλαμβάνει τρεις ομάδες σημείων: παραγοντικά, αξονικά και κεντρικά (Σχήμα 2-1), και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση των συντελεστών ενός δευτεροβάθμιου μοντέλου. Τα αξονικά σημεία αποκαλούνται πολλές φορές και «αστέρια».



Σχήμα 2-1: Παρουσίαση των σημείων του σχεδιασμού CCD για δύο παράγοντες, όπου εμφανίζονται τα παραγοντικά, αξονικά και κεντρικά σημεία.

Παραγοντικά σημεία

Το παραγοντικό μέρος του σχεδιασμού δύο επιπέδων αποτελείται από όλους τους δυνατούς συνδυασμούς των κωδικοποιημένων επιπέδων +1 και -1, δηλαδή του υψηλότερου και χαμηλότερου επιπέδου των παραγόντων. Για την περίπτωση των δύο παραγόντων, υπάρχουν τέσσερα σημεία σχεδιασμού: (-1, -1) (+1, -1) (-1, +1) (+1, +1).

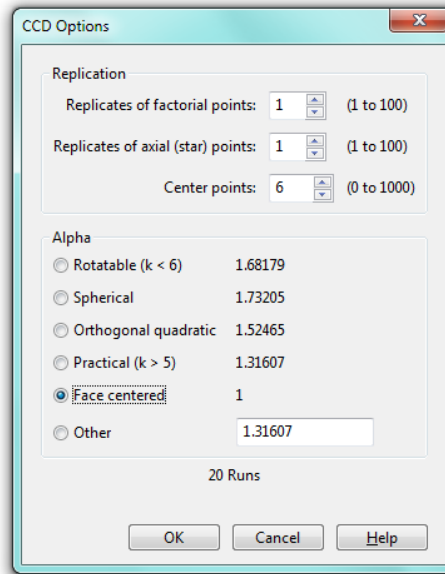
Κεντρικά σημεία

Στα κεντρικά σημεία, όλα τα επίπεδα έχουν οριστεί στο κωδικοποιημένο επίπεδο 0, δηλαδή το μέσο σημείο του εύρους κάθε παράγοντα: (0, 0). Τα κεντρικά σημεία επαναλαμβάνονται συνήθως 4-6 φορές, για να επιτευχθεί μια καλή εκτίμηση του πειραματικού σφάλματος. Για παράδειγμα, για σχεδιασμό με δύο παράγοντες προβλέπονται πέντε κεντρικά σημεία ενώ με τρεις παράγοντες, έξι κεντρικά σημεία.

Αστέρια ή αξονικά σημεία

Στα αξονικά σημεία όλοι οι παράγοντες έχουν οριστεί στο 0, το μέσο σημείο, εκτός από έναν παράγοντα, ο οποίος έχει την τιμή $\pm\alpha$. Για ένα πρόβλημα δύο παραγόντων, τα αξονικά σημεία είναι: (- α , 0) (+ α , 0) (0, - α) (0, + α). Η τιμή του α , δηλαδή η απόσταση του σημείου από το κέντρο σε κωδικοποιημένη κλίμακα, επιλέγεται κατά τον σχεδιασμό, με τις ακόλουθες περιπτώσεις (Εικόνα 2-1):

- Rotatable ($k < 6$, όπου k ο αριθμός των παραγόντων): Η συνηθέστερη επιλογή για έως και 5 παράγοντες.
- Spherical: Ο σχεδιασμός αυτός τοποθετεί όλα τα παραγοντικά και αξονικά σημεία στην επιφάνεια μιας σφαίρας ακτίνας ίσης με την τετραγωνική ρίζα του k (όπου k ο αριθμός των παραγόντων).
- Orthogonal Quadratic: Με την επιλογή αυτή, οι δευτεροβάθμιοι όροι εκτιμώνται ανεξάρτητα από τους άλλους όρους.
- Practical ($k > 5$): Η συνηθέστερη επιλογή για σχεδιασμό που έχει 6 ή περισσότερους παράγοντες. Η τιμή α είναι η 4η ρίζα του αριθμού των παραγόντων.
- Face Centered: Στον σχεδιασμό αυτό, τα αξονικά σημεία βρίσκονται στις έδρες του κύβου σε επίπεδα ± 1 . Αυτό παράγει έναν σχεδιασμό όπου κάθε παράγοντας έχει τρία επίπεδα.
- Orthogonal blocks: Στην περίπτωση που ο σχεδιασμός περιλαμβάνει μπλοκ, η επιλογή αυτή εκτιμά τυχόν επιδράσεις των μπλοκ ανεξάρτητα από τους συντελεστές του μοντέλου.



Εικόνα 2-1: Τιμές της παραμέτρου α για διαφορετικές περιπτώσεις σχεδιασμού CCD με τρεις παράγοντες όπως εμφανίζονται στο λογισμικό Design-Expert.

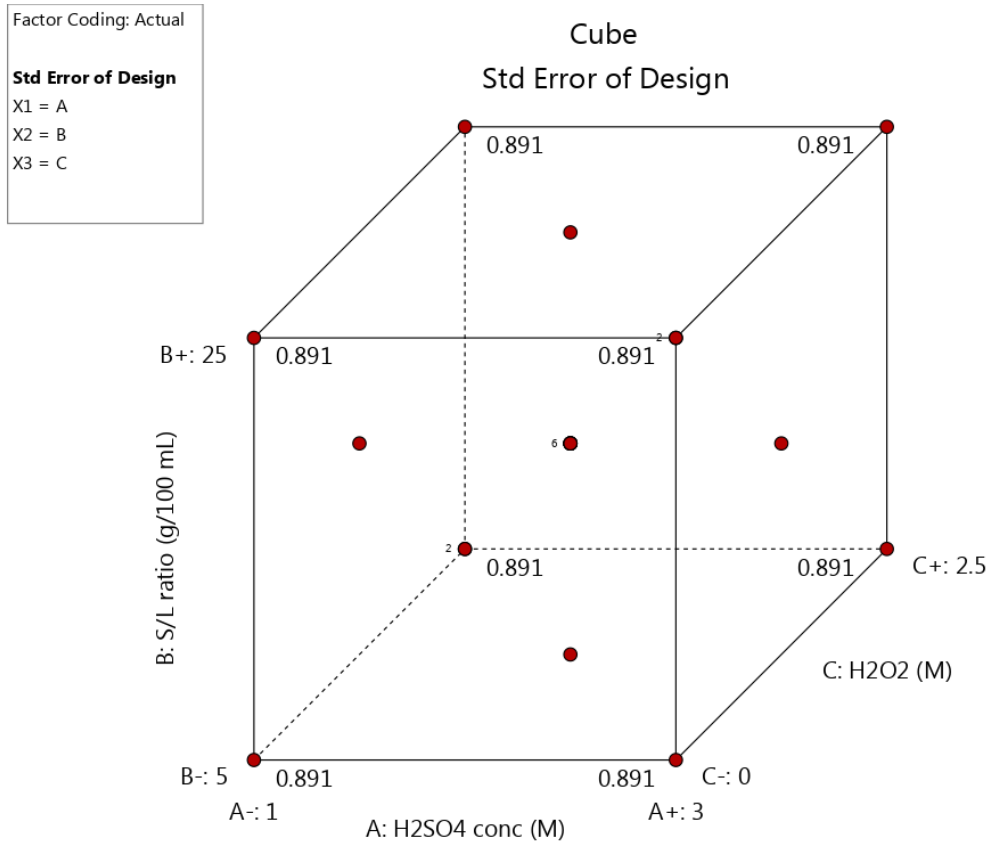
Συγκεκριμένα, στον σχεδιασμό CCD, ορίζονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή του κάθε παράγοντα και δημιουργείται ένας συνδυασμός των συγκεκριμένων τιμών των παραγόντων: οι πειραματικές δοκιμές προς εκτέλεση. Τα επίπεδα των παραγόντων εκφράζονται κωδικοποιημένα με 0 και 1 και με (-) για το χαμηλό και (+) για το υψηλό επίπεδο (Πίνακας 2-2), με αποτέλεσμα να εμφανίζονται οι εξής συμβολισμοί για τον παραγοντικό σχεδιασμό τριών επιπέδων:

- 1 για το χαμηλό επίπεδο (minimum)
- 0 για το κεντρικό επίπεδο (mean)
- +1 για το υψηλό επίπεδο (maximum)

Ο πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός τριών παραγόντων σε τρία διαφορετικά επίπεδα (3^3) αποδίδει έναν συνδυασμό 27 πειραματικών δοκιμών. Ακολουθήθηκε η μεθοδολογία μειωμένου μοντέλου (reduced model) παλινδρόμησης, στο οποίο δεν περιλαμβάνονται όλες οι κύριες επιδράσεις κι αλληλεπιδράσεις των παραγόντων. Με αυτόν τον τρόπο οι δοκιμές περιορίστηκαν σε 20, δίνοντας έμφαση σε συγκεκριμένους συνδυασμούς (Πίνακας 2-4 και Σχήμα 2-1). Ο Πίνακας 2-4 παρουσιάζει τον αύξοντα αριθμό της δοκιμής (Std), τη σειρά εκτέλεσης της δοκιμής (Run), τον τύπο της δοκιμής (Space Type) και τα επίπεδα μεταβολής των παραγόντων. Στο Σχήμα 2-1 εμφανίζονται οι δοκιμές στο κέντρο (Center, 6 δοκιμές) καθώς και στις κορυφές (Factorial, 8 δοκιμές) και στα κέντρα των εδρών (Axial, 6 δοκιμές) του κύβου.

Πίνακας 2-4: Συνθήκες διεξαγωγής πειραματικών δοκιμών

Std	Run	Space Type	A: H ₂ SO ₄ conc (M)	B: S/L ratio (g/100 mL)	C: H ₂ O ₂ (M)
1	1	Factorial	1	5	0
16	2	Center	2	15	1,25
13	3	Axial	2	15	0
12	4	Axial	2	25	1,25
17	5	Center	2	15	1,25
18	6	Center	2	15	1,25
7	7	Factorial	1	25	2,5
15	8	Center	2	15	1,25
3	9	Factorial	1	25	0
6	10	Factorial	3	5	2,5
19	11	Center	2	15	1,25
4	12	Factorial	3	25	0
2	13	Factorial	3	5	0
9	14	Axial	1	15	1,25
14	15	Axial	2	15	2,5
8	16	Factorial	3	25	2,5
20	17	Center	2	15	1,25
11	18	Axial	2	5	1,25
10	19	Axial	3	15	1,25
5	20	Factorial	1	5	2,5



Σχήμα 2-2: Χωρική απεικόνιση των πειραματικών δοκιμών όπου εμφανίζονται οι τρεις παράγοντες του σχεδιασμού (A, B, C), οι κεντρικές (center), οι παραγοντικές (factorial) και οι αξονικές (axial) δοκιμές

2.5 Διεξαγωγή πειραμάτων εκχύλισης

2.5.1 Ζύγιση

Στο πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας ζυγίστηκε η πρώτη ύλη προς εκχύλιση. Για την αποφυγή σφαλμάτων, η ζύγιση πραγματοποιήθηκε απευθείας σε κωνικές φιάλες των 50 mL ή των 100 mL (ανάλογα με τον απαιτούμενο όγκο του πρωτοκόλλου εκχύλισης). Σε κάθε φιάλη σημειώθηκε ο αριθμός του αύξοντα αριθμού της δοκιμής (Run). Η κάθε κωνική φιάλη τοποθετήθηκε στο εσωτερικό του ζυγού ακριβείας (Ada 120 του οίκου Adam Equipment Co. Ltd.), και λήφθηκε το απόβαρο. Ακολούθως προστέθηκε το δείγμα με σπαθίδα (Εικόνα 2-2). Σε κάθε ζύγιση σημειώθηκε το ακριβές βάρος του δείγματος προς εκχύλιση (Πίνακας 2-5), το οποίο και χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ανάκτησης των μετάλλων. Η μέση απόκλιση των μαζών που ζυγίστηκαν (Πίνακας 2-5, Μάζα στερεού [πειραματικά]) από τις επιθυμητές (Πίνακας 2-5, Μάζα στερεού [θεωρητικά]) ήταν της τάξης των 0,5 mg.



Εικόνα 2-2: Κωνικές φιάλες που περιέχουν τη ζυγισμένη μάζα δείγματος προς εκχύλιση

Πίνακας 2-5: Πειραματικό πρωτόκολλο με βάση τον παραγοντικό σχεδιασμό των δοκιμών

Run	Τύπος δοκιμής	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄ (M)	Αναλογία στερεών-υγρού (g/100 mL)	Συγκέντρωση H ₂ O ₂ (M)	Όγκος H ₂ SO ₄ (mL)	Όγκος H ₂ O ₂ (mL)	Συνολικός όγκος διαλύματος (mL)	Μάζα στερεού [θεωρητικά] (g)	Μάζα στερεού [πειραματικά] (g)
1	Factorial	1	5	0	25	0,00	25,00	1,2500	1,2540
2	Center	2	15	1,25	25	3,65	28,65	4,2975	4,3040
3	Axial	2	15	0	25	0,00	25,00	3,7500	3,7496
4	Axial	2	25	1,25	25	3,65	28,65	7,1625	7,1630
5	Center	2	15	1,25	25	3,65	28,65	4,2975	4,3014
6	Center	2	15	1,25	25	3,65	28,65	4,2975	4,2995
7	Factorial	1	25	2,5	25	7,30	32,30	8,0750	8,0786
8	Center	2	15	1,25	25	3,65	28,65	4,2975	4,2985
9	Factorial	1	25	0	25	0,00	25,00	6,2500	6,2508
10	Factorial	3	5	2,5	25	7,30	32,30	1,6150	1,6082
11	Center	2	15	1,25	25	3,65	28,65	4,2975	4,2982
12	Factorial	3	25	0	25	0,00	25,00	6,2500	6,2440
13	Factorial	3	5	0	25	0,00	25,00	1,2500	1,2487
14	Axial	1	15	1,25	25	3,65	28,65	4,2975	4,2989
15	Axial	2	15	2,5	25	7,30	32,30	4,8450	4,8492
16	Factorial	3	25	2,5	25	7,30	32,30	8,0750	8,0738
17	Center	2	15	1,25	25	3,65	28,65	4,2975	4,2988
18	Axial	2	5	1,25	25	3,65	28,65	1,4325	1,4344
19	Axial	3	15	1,25	25	3,65	28,65	4,2975	4,2970
20	Factorial	1	5	2,5	25	7,30	32,30	1,6150	1,6153

2.5.2 Προετοιμασία αντιδραστηρίων

Για την παρασκευή των διαλυμάτων 1 M, 2 M και 3 M χρησιμοποιήθηκε πυκνό H_2SO_4 συγκέντρωσης 95-97% (Fluka). Η αραιώση έγινε σε ογκομετρικές φιάλες των 200 mL με τη βοήθεια βαθμονομημένων σιφωνίων, για την ακριβή μέτρηση του όγκου. Για την παρασκευή διαλύματος 1 M, 2 M και 3 M απαιτείται όγκος 11,1 mL, 22,2 mL και 33,3 mL π. H_2SO_4 αντίστοιχα. Η αραιώση έγινε με προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι τη συμπλήρωση των 200 mL (Εικόνα 2-3). Κατά την αραιώση παρατηρήθηκε εξώθερμη αντίδραση με αύξηση της θερμοκρασίας και παραγωγή ατμών. Η αντίδραση ήταν πιο έντονη στα διαλύματα με συγκέντρωση 2 M και 3 M, στα οποία η προσθήκη του απιονισμένου νερού έγινε με πιο αργό ρυθμό και υπό συνεχή ανάδευση. Συγκεκριμένα, στην φιάλη με συγκέντρωση 3 M, η αύξηση της θερμοκρασίας ήταν τόσο έντονη που το διάλυμα αφέθηκε προσωρινά, μέχρι την ολοκλήρωση της αντίδρασης (έλεγχος θερμοκρασίας φιάλης), όπου και ολοκληρώθηκε η συμπλήρωση του απιονισμένου νερού μέχρι τη χαραγή όταν αυτό ψύχθηκε. Σε κάθε δοκιμή εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν 25 mL H_2SO_4 της εκάστοτε επιθυμητής συγκέντρωσης (Πίνακας 2-5).

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 , που χρησιμοποιήθηκε, είχε αρχική συγκέντρωση 30% κ.β. Για την παρασκευή των διαλυμάτων προστέθηκαν 3,65 mL και 7,3 mL π. H_2O_2 σε όγκο 25 mL H_2SO_4 , έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του H_2O_2 στο διάλυμα να είναι 1,25 M και 2,5 M αντίστοιχα (Πίνακας 2-5).



Εικόνα 2-3: Διαλύματα εργασίας H_2SO_4 1 M, 2 M και 3 M

2.5.3 Ανάδευση

Για την εκχύλιση των δειγμάτων, οι κωνικές φιάλες καλύφθηκαν με μεμβράνη parafilm και τοποθετήθηκαν σε περιστροφική τράπεζα ανάδευσης (Εικόνα 2-4). Η ανάδευση των δειγμάτων έγινε σε 200 στροφές/λεπτό και διήρκησε 24 h. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης των διαλυμάτων με υψηλή συγκέντρωση H_2SO_4 και H_2O_2 παρατηρήθηκε παραγωγή αερίων (πιθανότατα από την διάσπαση του H_2O_2 και έντονη αντίδραση με ταυτόχρονη παραγωγή φυσαλίδων και αφρού) και για τον λόγο αυτό ανοίχθηκε μικρή οπή στη μεμβράνη κάθε φιάλης με στόχο τη διευκόλυνση της απομάκρυνσης των σχηματιζόμενων αερίων.



Εικόνα 2-4: Τράπεζα ανάδευσης με κωνικές φιάλες δοκιμών εκχύλισης

2.5.4 Διαχωρισμός στερεών-υγρού

Στο πέρας των 24 h (Εικόνα 2-5), ακολούθησε η διαδικασία διαχωρισμού των στερεών από το διάλυμα εκχύλισης, με διήθηση υπό κενό (Εικόνα 2-6), με φίλτρο πόρων 0,45 μm (Whatman). Το στερεό δείγμα διατηρήθηκε μέσα σε τρυβλίο petri και το διήθημα σε πλαστικά φιαλίδια (των 50 mL) για χημικές αναλύσεις.



Εικόνα 2-5: Τα διαλύματα των δοκιμών εκχύλισης έπειτα από 24 h ανάδευσης



Εικόνα 2-6: Συσκευή διήθησης υπό κενό

2.5.5 Μέτρηση pH

Στα διηθημένα διαλύματα εκχύλισης, προσδιορίστηκε το pH με χρήση πεχαμέτρου (sension 4 του οίκου Hach) (Εικόνα 2-7). Πριν από τη μέτρηση του pH, έγινε βαθμονόμηση του

οργάνου με ρυθμιστικά διαλύματα σε pH=7 και pH=4. Η καμπύλη βαθμονόμησης είχε κλίση -58 mV/μονάδα pH, που είναι αποδεκτή για την αξιόπιστη λειτουργία του ηλεκτροδίου.



Εικόνα 2-7: Μέτρηση pH διαλύματος εκχύλισης

2.5.6 Αραίωση

Η αραίωση των διηθημένων διαλυμάτων εκχύλισης πραγματοποιήθηκε σε αναλογίες όγκων 1:10 και 1:100, προκειμένου να προσδιοριστεί η χημική τους σύσταση.

Για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκαν δύο πλαστικά φιαλίδια στα οποία σημειώθηκε ο αριθμός της δοκιμής και ο παράγοντας της αραίωσης. Για την αραίωση 1:10, με χρήση αυτόματης πιπέτας 100-1000 μL , αφαιρέθηκε από το φιαλίδιο του διηθημένου διαλύματος όγκος 2 mL (2000 μL) και προστέθηκε στο φιαλίδιο προς αραίωση (Εικόνα 2-8). Για την προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας υπερκάθαρου νερού (18 mL), χρησιμοποιήθηκε αυτόματος τιτλοδότης (726 titroprocessor του οίκου Metrohm). Κατά συνέπεια το φιαλίδιο περιείχε συνολικό όγκο υδατικού διαλύματος 20 mL με 2 mL εκχυλισμένου διαλύματος, όπου ο παράγοντας αραίωσης είναι $2/20 = 1/10$. Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε για την αραίωση 1:100.



Εικόνα 2-8: Προσθήκη διηθημένου διαλύματος σε φιαλίδια για πραγματοποίηση αραίωσης

2.5.7 Προσδιορισμός χημικής σύστασης διαλυμάτων

Όλα τα δείγματα, πυκνά και αραιωμένα, διατηρήθηκαν στους 4 °C μέχρι το στάδιο της χημικής ανάλυσης. Προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των ακόλουθων στοιχείων: Μολυβδαίνιο (Mo), Χαλκός (Cu), Σίδηρος (Fe), Ψευδάργυρος (Zn), Νικέλιο (Ni). Για τα μέταλλα Cu, Zn και Ni έγιναν μετρήσεις σε AAS (φλόγα) ενώ για τα μέταλλα Mo και Fe χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ICP-OES.

3 Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών

3.1 Υπολογισμός χημικής σύστασης πρώτης ύλης

Από τους αναλυτικούς προσδιορισμούς, προέκυψαν οι συγκεντρώσεις των πέντε μετάλλων ενδιαφέροντος (Mo, Cu, Fe, Zn, Ni) στα διαλύματα των όξινων χωνεύσεων της πρώτης ύλης (Πίνακας 2-1). Ο Πίνακας 3-1 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των αναλύσεων.

Πίνακας 3-1: Συγκέντρωση μετάλλων στα διαλύματα των όξινων χωνεύσεων

Δείγμα	Mo	Cu	Fe	Zn	Ni
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
I	7,86	30,15	14,48	14,01	5,95
II	8,69	20,72	13,81	13,81	3,59

Για τον υπολογισμό της % κατά βάρος περιεκτικότητας της πρώτης ύλης στα μέταλλα ενδιαφέροντος, ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω λαμβάνοντας ως παράδειγμα τη συγκέντρωση Mo στο διάλυμα όξινης χώνευσης του δείγματος I. Οπότε για το Mo στο δείγμα I, ισχύει:

$$\begin{array}{l} 7,86 \text{ mg Mo} \quad \text{στα } 1000 \text{ mL} \\ X_1 \text{ mg Mo} \quad \text{στα } 100 \text{ mL (όγκος διαλύματος όξινης χώνευσης)} \\ \hline X_1 = 0,786 \text{ mg} = 0,000786 \text{ g} \end{array}$$

Η μάζα του X_1 περιέχεται στο δείγμα I που ζυγίστηκε αρχικά, οπότε:

$$\begin{array}{l} \text{Στα } 1,005 \text{ g υπάρχουν} \quad 0,000786 \text{ g Mo} \\ \text{Στα } 100 \text{ g υπάρχουν} \quad X_2 \text{ g Mo} \\ \hline X_2 = 0,0782 \text{ g} \end{array}$$

Επομένως, η αρχική περιεκτικότητα του υλικού σε Mo είναι 0,08% κ.β.

Αντίστοιχοι υπολογισμοί γίνονται για τα υπόλοιπα στοιχεία ενδιαφέροντος. Ακολούθως υπολογίζεται και ο μέσος όρος (Μ.Ο.) των τιμών των δύο δειγμάτων (Πίνακας 3-2).

Πίνακας 3-2: Περιεκτικότητα του λεπτού υμενίου στα μέταλλα ενδιαφέροντος

Δείγμα	Mo	Cu	Fe	Zn	Ni
	%κ.β.	%κ.β.	%κ.β.	%κ.β.	%κ.β.
I	0,08	0,30	0,14	0,14	0,06
II	0,09	0,21	0,14	0,14	0,04
Μ.Ο.	0,08	0,25	0,14	0,14	0,05

3.2 Υπολογισμός ποσοστού ανάκτησης μετάλλων

Τα αποτελέσματα των προσδιορισμών για τα πέντε μέταλλα ενδιαφέροντος στα διαλύματα των εκχυλίσεων παρουσιάζονται ακολούθως (Πίνακας 3-3). Επίσης στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται και οι τιμές pH των διηθημένων διαλυμάτων εκχύλισης. Οι τιμές αυτές είναι κοντά στο 0 και σε κάποιες περιπτώσεις μετρήθηκαν αρνητικές τιμές, λόγω του εξαιρετικά όξινου χαρακτήρα των διαλυμάτων.

Πίνακας 3-3: Τιμές pH και συγκεντρώσεις μετάλλων στα διαλύματα των εκχυλίσεων

Run	pH	Mo	Cu	Fe	Zn	Ni
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	0,41	25,57	111,90	91,62	85,50	11,32
2	0,14	134,50	407,60	163,30	291,10	28,95
3	0,07	61,64	202,40	311,40	371,20	27,13
4	0,09	232,00	610,60	373,00	575,90	57,44
5	0,04	123,35	407,95	160,30	290,55	30,83
6	0,09	101,70	408,60	161,80	290,83	29,89
7	0,43	247,70	789,20	378,70	583,50	61,43
8	0,01	120,05	408,50	158,80	290,28	31,77
9	0,28	85,65	186,30	453,40	495,40	38,82
10	-0,12	51,81	107,10	55,68	145,60	7,40
11	0,04	114,80	407,80	160,30	290,55	30,83
12	-0,19	104,10	334,60	383,80	441,40	41,69
13	-0,21	27,48	36,10	58,11	145,20	6,48
14	0,05	121,50	282,10	172,00	320,70	24,93
15	0,00	168,90	394,40	202,40	403,40	23,03
16	-0,11	250,70	587,50	317,90	553,10	41,03
17	-0,07	112,20	408,30	157,30	290,00	32,71
18	-0,09	29,09	85,27	179,00	84,90	10,36
19	-0,17	119,90	360,80	163,70	275,40	24,29
20	0,05	44,77	122,20	37,01	76,40	7,25

Στη συνέχεια υπολογίζονται τα ποσοστά διαλυτοποίησης κάθε μετάλλου σε κάθε δοκιμή εκχύλισης. Ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα για τους υπολογισμούς. Χρησιμοποιείται ως παράδειγμα η δοκιμή 1 για τον υπολογισμό της ανάκτησης του Mo. Τα ίδια βήματα ακολουθούνται για τον προσδιορισμό της ανάκτησης κάθε μετάλλου σε καθεμία από τις 20 δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν.

→ Υπολογισμός μάζας μετάλλου (Me) στο διάλυμα

Αρχικά υπολογίζεται η μάζα του μετάλλου στον όγκο του διαλύματος. Οπότε για το Mo στο διάλυμα της δοκιμής 1 ισχύει:

Συγκέντρωση: 25,57 mg/L (Πίνακας 3-3), όγκος διαλύματος: 25 mL (Πίνακας 2-5)

$$\begin{array}{r} 25.57 \text{ mg Mo} \quad \text{στα } 1000 \text{ mL} \\ X_3 \text{ mg Mo} \quad \text{στα } 25 \text{ mL} \\ \hline X_3 = 0.64 \text{ mg} = 0,00064 \text{ g} \end{array}$$

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς αυτούς, προκύπτει ο Πίνακας 3-4.

Το υλικό που ζυγίστηκε ήταν 1,254 g (Πίνακας 2-5). Οπότε το Mo που υπήρχε στο υλικό, βάσει του υπολογισμού της χημικής σύστασης της πρώτης ύλης (Πίνακας 3-2), ήταν:

$$1,254 * 0,08\% = 0,0010 \text{ g}$$

Αντίστοιχα προκύπτει ο Πίνακας 3-5.

Έπειτα υπολογίζεται το ποσοστό ανάκτησης κάθε μετάλλου σε καθεμία δοκιμή, ως ακολούθως:

$$\% \text{Ανάκτηση} = \frac{\text{μάζα Me στο διάλυμα}}{\text{μάζα Me στο υλικό που ζυγίστηκε}} \times 100\%$$

Οπότε, για το παράδειγμα, η ανάκτηση του Mo στη δοκιμή 1 ήταν 61,91%.

Ο Πίνακας 3-6 παρουσιάζει συγκεντρωτικά την ανάκτηση των μετάλλων για κάθε δοκιμή.

Πίνακας 3-4: Μάζα μετάλλων στα διαλύματα εκχύλισης

Run	Mo	Cu	Fe	Zn	Ni
	mg	mg	mg	mg	mg
1	0,639	2,798	2,291	2,138	0,283
2	3,853	11,678	4,679	8,340	0,829
3	1,541	5,060	7,785	9,280	0,678
4	6,647	17,494	10,686	16,500	1,646
5	3,534	11,688	4,593	8,324	0,883
6	2,914	11,706	4,636	8,332	0,856
7	8,001	25,491	12,232	18,847	1,984
8	3,439	11,704	4,550	8,316	0,910
9	2,141	4,658	11,335	12,385	0,971
10	1,673	3,459	1,798	4,703	0,239
11	3,289	11,683	4,593	8,324	0,883
12	2,603	8,365	9,595	11,035	1,042
13	0,687	0,903	1,453	3,630	0,162
14	3,481	8,082	4,928	9,188	0,714
15	5,455	12,739	6,538	13,030	0,744
16	8,098	18,976	10,268	17,865	1,325
17	3,215	11,698	4,507	8,309	0,937
18	0,833	2,443	5,128	2,432	0,297
19	3,435	10,337	4,690	7,890	0,696
20	1,446	3,947	1,195	2,468	0,234

Πίνακας 3-5: Μάζα μετάλλων στη μάζα του υλικού που ζυγίστηκε

Run	Mo	Cu	Fe	Zn	Ni
	mg	mg	mg	mg	mg
1	1,033	3,174	1,765	1,736	0,595
2	3,544	10,894	6,058	5,958	2,043
3	3,088	9,490	5,278	5,190	1,780
4	5,899	18,130	10,083	9,915	3,400
5	3,542	10,887	6,055	5,954	2,042
6	3,540	10,882	6,052	5,951	2,041
7	6,652	20,447	11,371	11,183	3,835
8	3,540	10,880	6,051	5,950	2,040
9	5,147	15,821	8,799	8,652	2,967
10	1,324	4,070	2,264	2,226	0,763
11	3,539	10,879	6,050	5,950	2,040
12	5,142	15,804	8,789	8,643	2,964
13	1,028	3,161	1,758	1,728	0,593
14	3,540	10,881	6,051	5,951	2,041
15	3,993	12,274	6,826	6,712	2,302
16	6,649	20,435	11,365	11,176	3,832
17	3,540	10,880	6,051	5,950	2,040
18	1,181	3,631	2,019	1,986	0,681
19	3,538	10,876	6,048	5,948	2,040
20	1,330	4,088	2,274	2,236	0,767

Πίνακας 3-6: Υπολογισμός ποσοστού ανάκτησης μετάλλων

Run	Mo	Cu	Fe	Zn	Ni
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	61,91	88,14	129,76	123,14	47,54
2	108,72	107,20	77,23	139,99	40,60
3	49,91	53,32	147,50	178,80	38,11
4	112,69	96,49	105,99	166,41	48,40
5	99,77	107,35	75,85	139,81	43,26
6	82,30	107,57	76,60	140,00	41,96
7	120,27	124,67	107,57	168,54	51,74
8	97,17	107,57	75,19	139,77	44,61
9	41,60	29,44	128,83	143,14	32,71
10	126,37	84,99	79,45	211,26	31,31
11	92,92	107,40	75,91	139,91	43,29
12	50,62	52,93	109,17	127,67	35,17
13	66,81	28,56	82,65	210,01	27,33
14	98,33	74,28	81,44	154,41	35,00
15	136,62	103,79	95,78	194,12	32,32
16	121,80	92,86	90,35	159,85	34,58
17	90,81	107,51	74,48	139,63	45,93
18	70,56	67,29	254,00	122,51	43,59
19	97,08	95,04	77,54	132,65	34,12
20	108,71	96,54	52,58	110,37	30,54

Ο σκοπός του πειράματος ήταν κυρίως η διερεύνηση των συνθηκών ανάκτησης του Mo κατά την εκχύλιση λεπτού υμενίου με H_2SO_4 και δευτερευόντως η μελέτη της συνεκχύλισης σιδήρου, χαλκού, ψευδαργύρου και νικελίου. Από τα αποτελέσματα (Πίνακας 3-6) προκύπτει ότι η ανάκτηση του Mo κυμαίνονταν από 40% έως 100%.

Για την περαιτέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων με το λογισμικό Design-Expert έγιναν οι παρακάτω παραδοχές:

Για τον ψευδάργυρο τα ποσοστά ανακτήσεων που υπολογίστηκαν υπερβαίνουν το 100% σε όλες τις δοκιμές. Αυτό ενδεχόμενα οφείλεται στην υποεκτίμηση της αρχικής ποσότητας του Zn στην πρώτη ύλη. Παρ' όλα αυτά, συμπεραίνεται ότι ο Zn εκχυλίζεται ποσοτικά σε όλες τις συνθήκες των δοκιμών. Γι' αυτό, το στοιχείο αυτό δεν συμπεριλήφθηκε στη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με το λογισμικό.

Παρατηρείται επίσης ότι στα μέταλλα Mo, Fe και Cu, ορισμένες τιμές απόδοσης της εκχύλισης ξεπερνούν το 100%. Αυτό αντιβαίνει την αρχή διατήρησης της μάζας. Σε κάποιες περιπτώσεις όπου η τιμή ήταν μεταξύ 100% και 125%, θεωρήθηκε ότι η ανάκτηση είναι ίση με 100% (ποσοτική εκχύλιση). Σε λίγες περιπτώσεις όπου η τιμή υπερέβαινε το 125%, οι τιμές αυτές δεν συμπεριλήφθηκαν στη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων. Αυτό θα μπορούσε να αποφευχθεί αν ήταν δυνατή η επανάληψη των δοκιμών με σκοπό την εξάλειψη του πειραματικού σφάλματος.

Με βάση τις παραπάνω παραδοχές, τα αποτελέσματα που εισάγονται στο λογισμικό προς στατιστική επεξεργασία παρουσιάζονται στη συνέχεια (Πίνακας 3-7).

Πίνακας 3-7: Πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης μετάλλων προς στατιστική επεξεργασία

Run	Τύπος δοκιμής	A: H ₂ SO ₄ conc (M)	B: S/L ratio (g/100 mL)	C: H ₂ O ₂ (M)	R1: Mo (%)	R2: Cu (%)	R3: Fe (%)	R4: Ni (%)
1	Factorial	1	5	0	61,9	88,1	100,0	47,5
2	Center	2	15	1,25	100,0	100,0	77,2	40,6
3	Axial	2	15	0	49,9	53,3		38,1
4	Axial	2	25	1,25	100,0	96,5	100,0	48,4
5	Center	2	15	1,25	99,8	100,0	75,9	43,3
6	Center	2	15	1,25	82,3	100,0	76,6	42,0
7	Factorial	1	25	2,5	100,0	100,0	100,0	51,7
8	Center	2	15	1,25	97,2	100,0	75,2	44,6
9	Factorial	1	25	0	41,6	29,4	100,0	32,7
10	Factorial	3	5	2,5	100,0	85,0	79,4	31,3
11	Center	2	15	1,25	92,9	100,0	75,9	43,3
12	Factorial	3	25	0	50,6	52,9	100,0	35,2
13	Factorial	3	5	0	66,8	28,6	82,7	27,3
14	Axial	1	15	1,25	98,3	74,3	81,4	35,0
15	Axial	2	15	2,5		100,0	95,8	32,3
16	Factorial	3	25	2,5	100,0	92,9	90,4	34,6
17	Center	2	15	1,25	90,8	100,0	74,5	45,9
18	Axial	2	5	1,25	70,6	67,3		43,6
19	Axial	3	15	1,25	97,1	95,0	77,5	34,1
20	Factorial	1	5	2,5	100,0	96,5	52,6	30,5

4 Στατιστική επεξεργασία και μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων

4.1 Στατιστικά στοιχεία πειραματικών αποκρίσεων

Ο Πίνακας 3-7 χρησιμοποιείται στο λογισμικό για τη στατιστική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Διαμορφώνεται ο Πίνακας 4-1 που παρουσιάζει συνοπτικά τα στατιστικά χαρακτηριστικά των τεσσάρων αποκρίσεων (Response), δηλαδή των ποσοστών ανάκτησης των μετάλλων ενδιαφέροντος στα διαλύματα εκχύλισης.

Η στήλη Observations παρουσιάζει το σύνολο των δοκιμών κάθε απόκρισης που απέδωσαν τιμές προς στατιστική επεξεργασία. Οι στήλες Minimum και Maximum παρουσιάζουν την ελάχιστη και μέγιστη τιμή ανάκτησης κάθε στοιχείου, ενώ η στήλη Mean παρουσιάζει τη μέση τιμή των ποσοστών ανάκτησης. Είναι άξιο να σημειωθεί πως η μέση τιμή ανάκτησης για τα Mo, Cu και Fe είναι σχετικά υψηλή, με ποσοστό άνω του 80%. Οι σχετικά χαμηλές τιμές της τυπικής απόκλισης (στήλη Std. Dev.) αποδεικνύουν την εγγύτητα των αποτελεσμάτων στον μέσο όρων των τιμών. Τέλος, η στήλη Ratio υπολογίζεται με διαίρεση της μέγιστης προς την ελάχιστη τιμή κάθε απόκρισης.

Πίνακας 4-1: Στατιστικά χαρακτηριστικά αποκρίσεων

Response	Name	Observations	Minimum	Maximum	Mean	Std. Dev.	Ratio
R1	Mo (%)	19,00	41,6	100,0	85,40	20,88	2,40
R2	Cu (%)	20,00	28,6	100,0	82,99	23,94	3,50
R3	Fe (%)	18,00	52,6	100,0	84,17	13,10	1,90
R4	Ni (%)	20,00	27,3	51,7	39,11	6,87	1,89

4.2 Αξιολόγηση όρων μοντέλου

Ο Πίνακας 4-2 παρουσιάζει σημαντικές πληροφορίες σε σχέση με τους όρους που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης. Τα τυπικά σφάλματα (Standard Error) είναι παρόμοια μεταξύ τους σε κάθε τάξη των όρων (δηλαδή ανά παράγοντα, γινόμενο παραγόντων και τετράγωνο παραγόντων) με χαμηλές τιμές. Ο δείκτης VIF μπορεί να εκτιμήσει πόσο διογκώνεται η διακύμανση ενός συντελεστή παλινδρόμησης λόγω της πολυσυγγραμμικότητας (collinearity). Όσο υψηλότερος είναι ο δείκτης VIF τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα πολυσυγγραμμικότητας και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση των παραγόντων. Ο δείκτης VIF υπολογίζεται στην ιδανική τιμή 1 για τους όρους των παραγόντων και τα γινόμενα αυτών. Τα παραπάνω αποδεικνύουν την ορθή επιλογή παραγόντων και τη σωστή χρήση των όρων για το στατιστικό μοντέλο (Variance Inflation Factor (VIF), 2024).

Πίνακας 4-2: Στατιστικοί δείκτες όρων του μοντέλου

Term	Standard Error ²	VIF	R _i ²	Power
A	0,3162	1	0,0000	81,3 %
B	0,3162	1	0,0000	81,3 %
C	0,3162	1	0,0000	81,3 %
AB	0,3536	1	0,0000	72,2 %
AC	0,3536	1	0,0000	72,2 %
BC	0,3536	1	0,0000	72,2 %
A ²	0,6030	1,81818	0,4500	84,8 %
B ²	0,6030	1,81818	0,4500	84,8 %
C ²	0,6030	1,81818	0,4500	84,8 %

² Για τυπική απόκλιση (s) ίση με 1

4.3 Μοντελοποίηση πειραματικών αποτελεσμάτων

Το λογισμικό Design-Expert παρέχει στατιστικά αποτελέσματα, με τη μορφή πινάκων και διαγραμμάτων, από τα οποία μπορεί να προσδιοριστεί το κατάλληλο μοντέλο για μια εις βάθος μελέτη και προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Το μοντέλο που επιλέγεται είναι εκείνο που ανταποκρίνεται καλύτερα στα κριτήρια σημαντικότητας και έχει τη μικρότερη στατιστική απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.

4.3.1 Απόκριση R1: ανάκτηση του Mo

Ο Πίνακας 4-3 παρουσιάζει τα προτεινόμενα μοντέλα ύστερα από στατιστικούς υπολογισμούς. Παρατηρείται ότι το γραμμικό και το δευτεροβάθμιο μοντέλο είναι στατιστικά σημαντικά για περεταίρω εξέταση των αποτελεσμάτων. Το τριτοβάθμιο μοντέλο απορρίπτεται ενώ το μοντέλο 2FI, που αποτελεί ένα δευτεροβάθμιο μοντέλο χωρίς τους όρους στη δεύτερη δύναμη των παραγόντων δεν είναι στατιστικά σημαντικό.

Για την προσομοίωση της απόκρισης R1, δηλαδή για την ανάκτηση του μολυβδαινίου, επιλέχθηκε το δευτεροβάθμιο μοντέλο που αποτελείται από το διαδοχικό άθροισμα τετραγώνων για τους δευτεροβάθμιους όρους. Το μοντέλο αυτό εκφράζεται με μια μαθηματική εξίσωση δευτέρου βαθμού. Μικρή τιμή p-value, η οποία υπολογίζεται για το μοντέλο, υποδηλώνει ότι η προσθήκη δευτεροβάθμιων όρων το βελτιώνει.

Πίνακας 4-3: Έλεγχος επιλογής μοντέλου παλινδρόμησης

Source	Sequential p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²	
Linear	0,0005	0,0497	0,6171	0,4614	Suggested
2FI	0,7896	0,0310	0,5599	-0,5504	
Quadratic	0,0324	0,1005	0,7685	0,1758	Suggested
Cubic	0,1005		0,8906		Aliased

4.3.1.1 Ανάλυση διακύμανσης

Η τιμή F-value του δευτεροβάθμιου μοντέλου είναι 7,64 (Πίνακας 4-4). Αυτό υποδηλώνει ότι το μοντέλο είναι στατιστικά σημαντικό. Υπάρχει μόνο 0,29% πιθανότητα να προκύψει μια τόσο μεγάλη τιμή F λόγω θορύβου. Η τιμή F-value του δείκτη Lack of fit, που είναι 3,51, υποδηλώνει επίσης ότι ο δείκτης δεν είναι σημαντικός. Υπάρχει μόνο 10,05% πιθανότητα να προκύψει μια τόσο μεγάλη τιμή Lack of Fit F-value λόγω θορύβου. Όταν ο δείκτης δεν είναι σημαντικός, τότε το μοντέλο προσομοιάζει τα πειραματικά δεδομένα με στατιστικά σημαντικό τρόπο.

Οι τιμές p-value μικρότερες από 0,0500 υποδηλώνουν ότι οι όροι του μοντέλου είναι σημαντικοί. Σε αυτήν την περίπτωση, ο παράγοντας C (συγκέντρωση του H₂O₂) είναι ένας σημαντικός όρος του μοντέλου. Τιμές μεγαλύτερες από 0,1000 υποδεικνύουν ότι οι όροι του μοντέλου δεν είναι σημαντικοί. Επιπλέον, η σημασία του μοντέλου και της έλλειψης προσαρμογής επιβεβαιώνονται από τις τιμές του p-value.

Πίνακας 4-4: Ανάλυση διακύμανσης για την ανάκτηση του Mo

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	6634,63	9	737,18	7,64	0,0029	significant
A: H ₂ SO ₄ conc	16,05	1	16,05	0,1664	0,6929	
B: S/L ratio	4,99	1	4,99	0,0517	0,8253	
C: H ₂ O ₂	4349,72	1	4349,72	45,08	< 0,0001	
AB	2,11	1	2,11	0,0219	0,8857	
AC	24,23	1	24,23	0,2511	0,6283	
BC	166,55	1	166,55	1,73	0,2214	
A ²	105,72	1	105,72	1,10	0,3225	
B ²	75,70	1	75,70	0,7845	0,3988	
C ²	486,28	1	486,28	5,04	0,0514	
Residual	868,38	9	96,49			
Lack of Fit	640,37	4	160,09	3,51	0,1005	not significant
Pure Error	228,01	5	45,60			
Cor Total	7503,01	18				

Το πείραμα με α/α 15 αγνοήθηκε για την παρούσα ανάλυση.

Η χαμηλή τιμή της τυπικής απόκλισης (Std. Dev.) υποδηλώνει την εγγύτητα των αποδόσεων στη μέση τιμή (Πίνακας 4-5). Ωστόσο, η τιμή 11,67% του συντελεστή μεταβλητότητας (C.V.) ξεπερνά το 10% και επομένως το σύνολο των αποτελεσμάτων δεν παρουσιάζει ομοιογένεια μεταξύ τους. Η εγγύτητα του R² στο 1, όπως στο παρόν μοντέλο, με τιμή 0,8848, δείχνει την καλή προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Ο δείκτης Adeq. Precision έχει τιμή 8,183 γεγονός που υποδηλώνει επαρκές σήμα. Άρα το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βάση για την αξιολόγηση της ανάκτησης του Mo στις πειραματικές συνθήκες που δοκιμάστηκαν.

Πίνακας 4-5: Στατιστικά χαρακτηριστικά του δευτεροβάθμιου μοντέλου για τα πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης του Mo

Measure	Value
Std. Dev.	9,82
Mean	84,2
C.V. %	11,67
R ²	0,8843
Adjusted R ²	0,7685
Predicted R ²	0,1758
Adeq Precision	8,1828

Το μέγεθος του τυπικού σφάλματος (Standard error) είναι ενδεικτικό του βαθμού διασποράς της κατανομής γύρω από τον μέσο όρο. Μεγάλη διασπορά των τιμών ανάκτησης υποδηλώνει ότι η κατανομή των αποτελεσμάτων είναι ευρέως διαδεδομένη και λιγότερο αξιόπιστη για την εκτίμηση του πραγματικού μέσου όρου του μοντέλου. Αντίθετα μικρότερες τιμές τυπικού σφάλματος παρουσιάζουν μια πιο ομαδοποιημένη κατανομή των τιμών και υψηλότερη αξιοπιστία στην εκτίμηση του μέσου όρου ανάκτησης. Οι χαμηλότερες τιμές των τυπικών σφαλμάτων είναι στατιστικά προτιμότερες.

Στο 95% διάστημα εμπιστοσύνης (95% CI), εάν το εύρος μεταξύ μέγιστης (High) και ελάχιστης (Low) τιμής εμπεριέχει την τιμή του 0 (το ένα όριο είναι θετικό και το άλλο αρνητικό), τότε η ισότητα του συντελεστή με το 0 θα μπορούσε να είναι αληθής, υποδεικνύοντας ότι ο όρος δεν είναι σημαντικός.

Πίνακας 4-6: Συντελεστές σε όρους κωδικοποιημένων παραγόντων για το μοντέλο ανάκτησης του Mo

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	92,69	1	3,52	84,72	100,66	
A: H ₂ SO ₄ conc	1,27	1	3,11	-5,76	8,29	1,000
B: S/L ratio	-0,7061	1	3,11	-7,73	6,32	1,000
C: H ₂ O ₂	22,81	1	3,40	15,13	30,50	1,07
AB	0,5137	1	3,47	-7,34	8,37	1,000
AC	-1,74	1	3,47	-9,60	6,12	1,000
BC	4,56	1	3,47	-3,29	12,42	1,000
A ²	6,73	1	6,43	-7,82	21,28	2,03
B ²	-5,70	1	6,43	-20,24	8,85	2,03
C ²	-16,54	1	7,37	-33,20	0,1266	2,66

Για να γίνουν προβλέψεις με την κωδικοποιημένη μορφή της εξίσωσης απαιτείται η κωδικοποίηση των παραγόντων. Από προεπιλογή, τα υψηλά επίπεδα των παραγόντων κωδικοποιούνται ως +1 και τα χαμηλά επίπεδα κωδικοποιούνται ως -1. Η κωδικοποιημένη εξίσωση είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό της σχετικής επίδρασης των παραγόντων μέσω της σύγκρισης των συντελεστών των παραγόντων (Πίνακας 4-7).

Η εξίσωση σε όρους πραγματικών παραγόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να γίνουν απευθείας προβλέψεις σχετικά με την απόκριση για δεδομένα επίπεδα κάθε παράγοντα. Εδώ, τα επίπεδα πρέπει να προσδιορίζονται στις αρχικές μονάδες του κάθε παράγοντα. Αυτή η εξίσωση (Πίνακας 4-8) δεν πρέπει να χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σχετικής επίδρασης κάθε παράγοντα, επειδή τα μεγέθη των παραγόντων δεν είναι μεταξύ τους αριθμητικά συγκρίσιμα.

Πίνακας 4-7: Εξίσωση ανάκτησης του Mo με τους συντελεστές των κωδικοποιημένων παραγόντων

Mo (%)	=
+92,69	
+1,27	A
-0,7061	B
+22,81	C
+0,5137	AB
-1,74	AC
+4,56	BC
+6,73	A ²
-5,70	B ²
-16,54	C ²

Πίνακας 4-8: Εξίσωση ανάκτησης του Mo με τους συντελεστές των πραγματικών παραγόντων

Mo (%)	=
+70,87827	
-24,68791	H ₂ SO ₄ conc
+1,07910	S/L ratio
+42,02134	H ₂ O ₂
+0,051369	(H ₂ SO ₄)*(S/L ratio)
-1,39225	(H ₂ SO ₄)*(H ₂ O ₂)
+0,365022	(S/L ratio)*(H ₂ O ₂)
+6,73119	(H ₂ SO ₄) ²
-0,056958	(S/L ratio) ²
-10,58485	(H ₂ O ₂) ²

Η εξίσωση με τους κωδικοποιημένους όρους αποτυπώνεται ως ακολούθως με τους παράγοντες A, B, C όπως περιγράφονται στις προηγούμενες παραγράφους με την κωδικοποιημένη τους μορφή:

$$Mo(\%) = 92,69 + 1,27A - 0,7061B + 22,81C + 0,5137AB - 1,74AC + 4,56BC + 6,73A^2 - 5,70B^2 - 16,54C^2$$

4.3.1.2 Αξιολόγηση μοντέλου

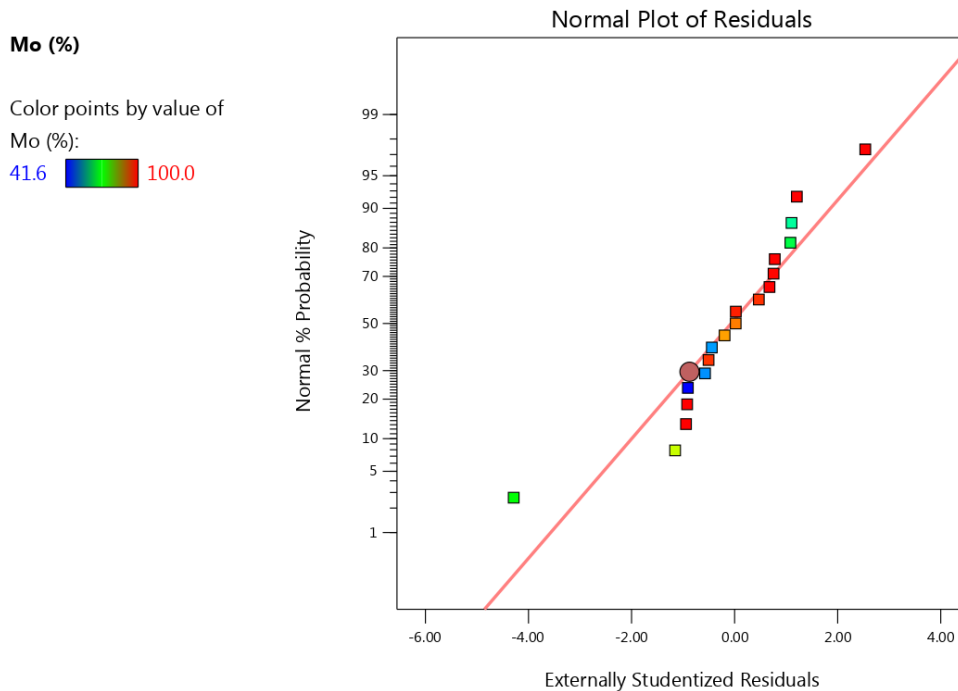
Για την αξιολόγηση του μοντέλου, διαμορφώνεται ο Πίνακας 4-9 όπου παρουσιάζονται οι τιμές του ποσοστού ανάκτησης του μολυβδαινίου που υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα (actual value), οι προβλεπόμενες τιμές ανάκτησης από το λογισμικό (predicted value), το υπόλοιπο (residual), ο δείκτης επιρροής (leverage) και οι τιμές externally studentized residuals. Με βάση αυτές τις τιμές, προκύπτουν τα διαγνωστικά διαγράμματα που ακολουθούν.

Παρατηρείται ότι η δοκιμή 18 παρουσιάζει την πιο ακραία τιμή, σε σχέση με τις υπόλοιπες 19, στην στήλη των externally studentized residuals. Είναι λοιπόν κατανοητό πως η συγκεκριμένη δοκιμή ενδέχεται να επηρεάζει τη στατιστική επεξεργασία.

Πίνακας 4-9: Αξιολόγηση μοντέλου ανάκτησης του Mo

Run Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Externally Studentized Residuals
1	61,91	57,15	4,75	0,804	1,106
2	100,00	92,69	7,31	0,129	0,780
3	49,91	53,34	-3,43	0,657	-0,574
4	100,00	86,29	13,71	0,514	2,536
5	99,80	92,69	7,11	0,129	0,757
6	82,30	92,69	-10,39	0,129	-1,154
7	100,00	103,82	-3,82	0,825	-0,921
8	97,20	92,69	4,51	0,129	0,470
9	41,60	45,58	-3,99	0,804	-0,906
10	100,00	95,16	4,84	0,825	1,209
11	92,90	92,69	0,2092	0,129	0,022
12	50,62	52,63	-2,01	0,804	-0,441
13	66,81	62,14	4,67	0,804	1,084
14	98,33	98,15	0,1773	0,514	0,024
16	100,00	103,90	-3,90	0,825	-0,942
17	90,81	92,69	-1,88	0,129	-0,194
18	70,56	87,70	-17,14	0,514	-4,287
19	97,08	100,69	-3,61	0,514	-0,505
20	100,00	97,13	2,87	0,825	0,677

Στο Σχήμα 4-1, φαίνεται ότι οι διαφορές (residuals) μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των τιμών που υπολογίζονται από το μοντέλο βρίσκονται πλησίον της κόκκινης γραμμής. Αυτό σημαίνει ότι ακολουθούν την καμπύλη κανονικής κατανομής. Επίσης, παρατηρείται ότι η σχέση των υπολοίπων είναι στη γραμμική περιοχή με εξαίρεση μια δοκιμή (outlier - πράσινο σημείο κάτω αριστερά). Το σημείο αυτό ανήκει στην πειραματική δοκιμή με αριθμό 18.



Σχήμα 4-1: Έλεγχος διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Mo ως προς την κανονική κατανομή

Στο Σχήμα 4-2 απεικονίζονται οι διαφορές σε σχέση με τις αύξουσες προβλεπόμενες τιμές απόκρισης. Στο γράφημα αυτό ελέγχεται η υπόθεση της σταθερής διακύμανσης. Τα σημεία στο σχήμα πρέπει να ακολουθούν μια τυχαία διασπορά (σταθερό εύρος διαφορών σε όλο το γράφημα).

Στο Σχήμα 4-3 απεικονίζονται οι διαφορές του μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα σε σχέση με τη σειρά εκτέλεσης των δοκιμών του πειράματος ελέγχοντας για λανθάνουσες μεταβλητές που μπορεί να επηρεάζουν την απόκριση κατά τη διάρκεια του πειράματος. Το διάγραμμα πρέπει να παρουσιάζει τυχαία διασπορά. Οι τάσεις υποδηλώνουν μια μεταβλητή που σχετίζεται με τον χρόνο και επηρεάζει «κρυφά» τις πειραματικές δοκιμές.

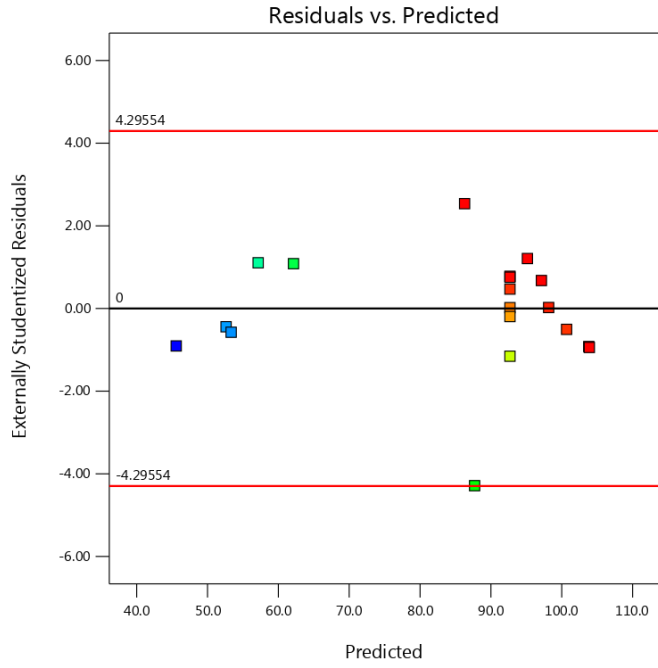
Παρατηρείται ότι μια πειραματική δοκιμή πλησιάζει το κατώτατο όριο που έχει τεθεί σε κάθε διάγραμμα (Σχήμα 4-2 και Σχήμα 4-3). Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στη δοκιμή 18 που παρουσίασε ακραία τιμή και στο Σχήμα 4-1. Η δοκιμή είναι άξια προσοχής λόγω των ακραίων σημείων που παρουσιάζει στα διαγράμματα. Συνιστάται ο έλεγχος και η επανάληψη της δοκιμής, με στόχο την επιβεβαίωση της τιμής της.

Mo (%)

Color points by value of

Mo (%):

41.6  100.0



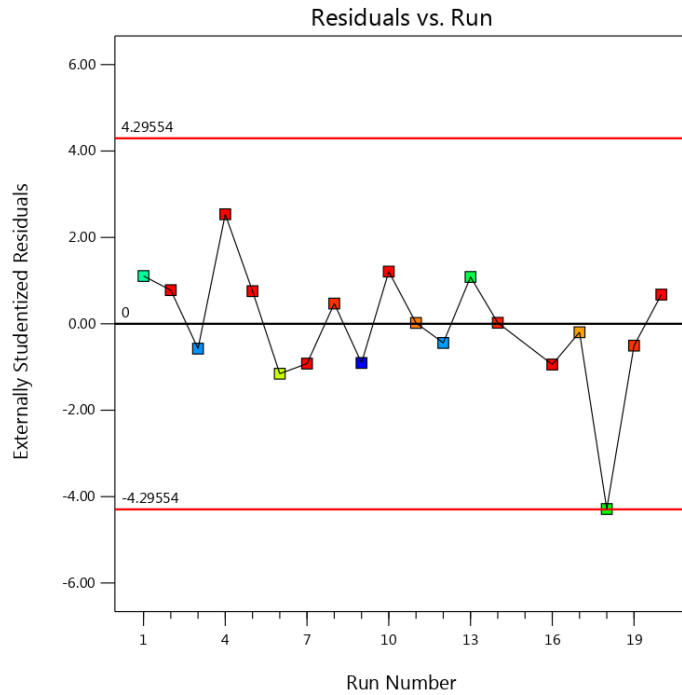
Σχήμα 4-2: Έλεγχος διακύμανσης διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Mo

Mo (%)

Color points by value of

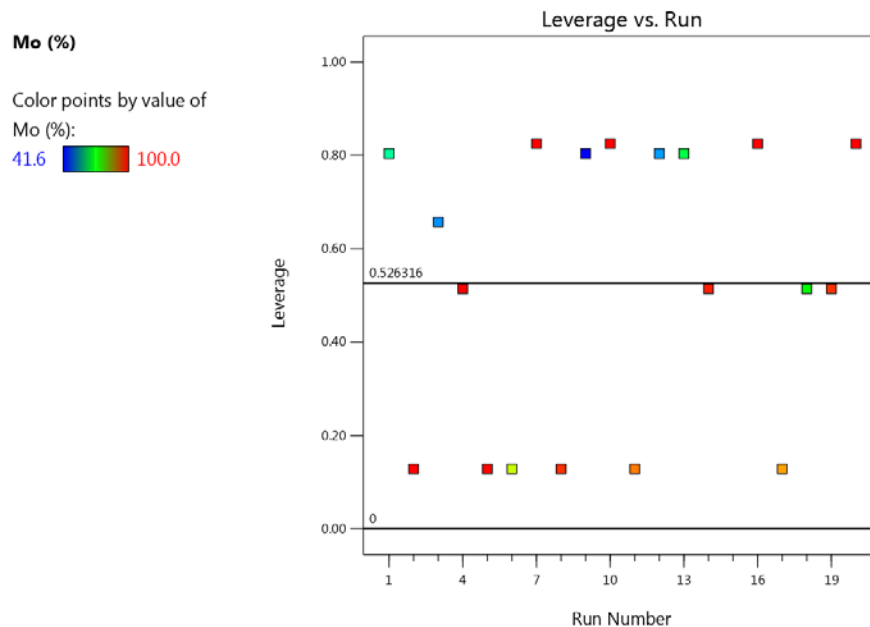
Mo (%):

41.6  100.0



Σχήμα 4-3: Έλεγχος διασποράς διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Mo σε σχέση με τον αύξοντα αριθμό της δοκιμής

Ο δείκτης επιρροής ενός σημείου κυμαίνεται από τιμές 0 μέχρι 1. Στο Σχήμα 4-4 παρατηρείται ότι οι τιμές των δοκιμών παρουσιάζουν ένα μέγιστο όριο στην τιμή 0,825. Συνολικά, οι τιμές των δοκιμών οι οποίες πλησιάζουν την τιμή 1 του δείκτη επιρροής, είναι οι δοκιμές τύπου factorial. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι οι δοκιμές factorial φανερώνουν την επίδραση μεταξύ των ακραίων επιπέδων (minimum και maximum) των παραγόντων, στις οποίες είναι και πιο έντονες οι επιδράσεις κάθε παράγοντα.



Σχήμα 4-4: Έλεγχος επιρροής των δοκιμών στην απόκριση του μοντέλου εκχύλισης του Mo

4.3.1.3 Γραφική απεικόνιση ανάκτησης του Mo

Στα διδιάστατα γραφήματα, παρουσιάζεται η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης H_2SO_4 και της αναλογίας στερεού-υγρού για σταθερή κάθε φορά συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου. Οι ισοϋψείς καμπύλες παρουσιάζουν την ανάκτηση του Mo για την επιλεγμένη συγκέντρωση H_2O_2 . Στα τρισδιάστατα γραφήματα, αποτυπώνεται η επιφάνεια που διαμορφώνεται από τα αποτελέσματα των δοκιμών στις εκάστοτε συνθήκες.

Η επιλογή των αξόνων των γραφημάτων έγινε βάσει του όρου με τη μεγαλύτερη σημασία από το p-value (Πίνακας 4-4). Εκεί παρατηρήθηκε πως ο όρος C, δηλαδή το H_2O_2 , έχει τη μεγαλύτερη στατιστική σημασία και επιλέγεται να είναι ο μεταβλητός όρος των γραφημάτων. Οι τιμές A: H_2SO_4 βρίσκονται στον οριζόντιο άξονα x'x, B: S/L ratio στον δεύτερο οριζόντιο άξονα γ'γ και στον κατακόρυφο άξονα z'z οι πειραματικές τιμές ανάκτησης του Mo (%) (actual value). Τα γραφήματα βοηθούν στην καλύτερη κατανόηση τόσο των παραγόντων όσο και των στατιστικών αναλύσεων των πειραματικών δοκιμών.

Factor Coding: Actual

Mo (%)

● Design Points

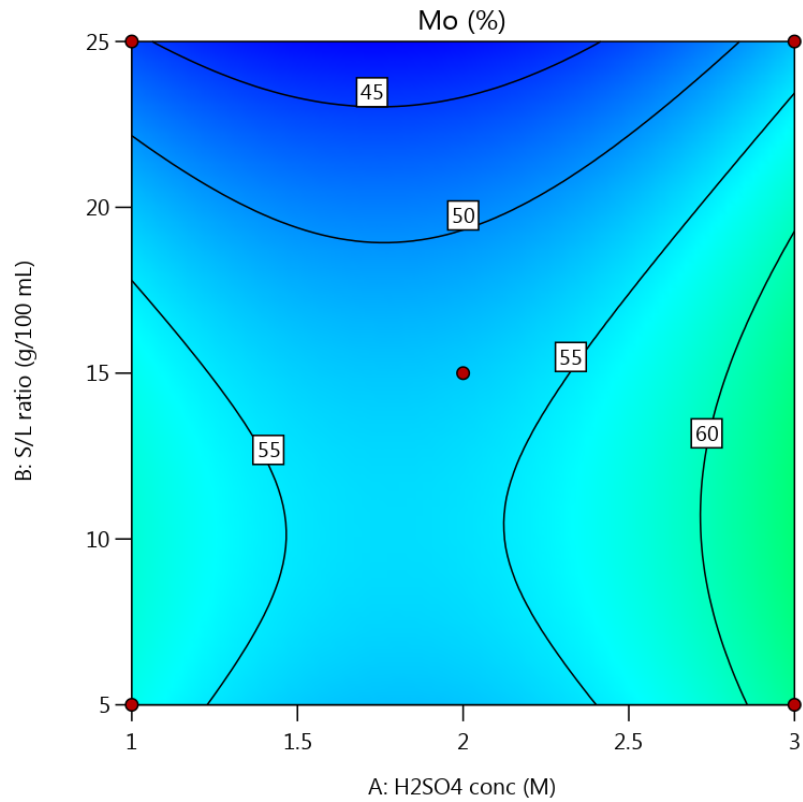
41.5991  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 0



Σχήμα 4-5: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2 = 0M$

Factor Coding: Actual

3D Surface

Mo (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

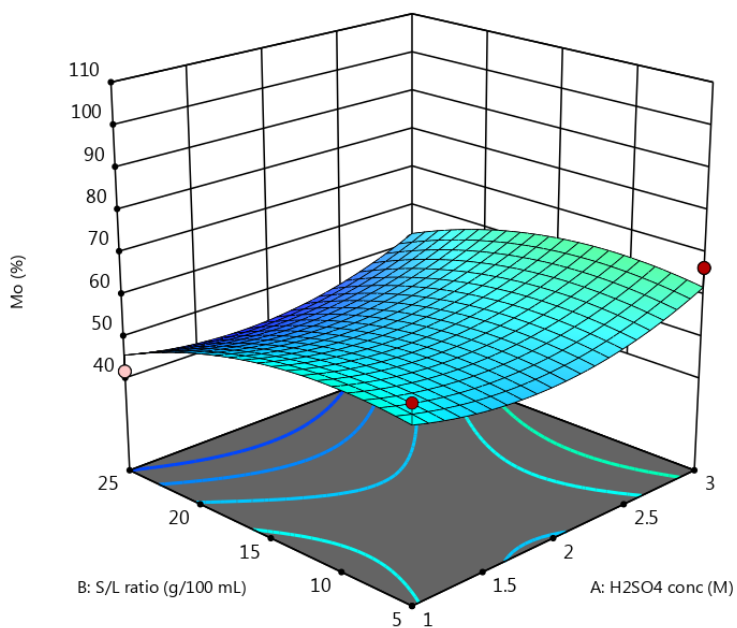
41.5991  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 0



Σχήμα 4-6: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2 = 0M$

Factor Coding: Actual

Mo (%)

● Design Points

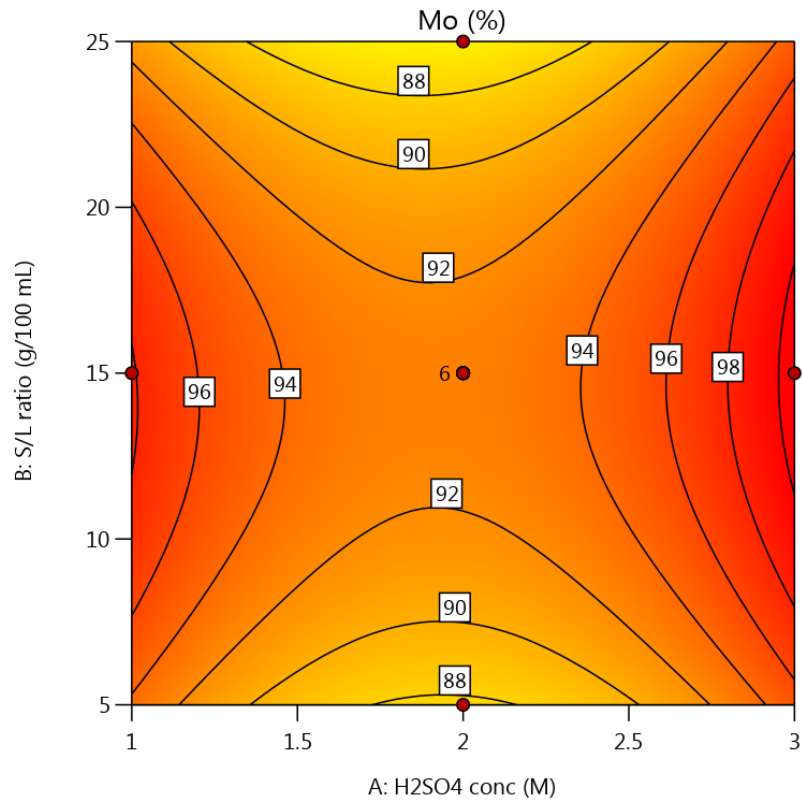
41.5991  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 1.25



Σχήμα 4-7: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2 = 1,25 M$

Factor Coding: Actual

3D Surface

Mo (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

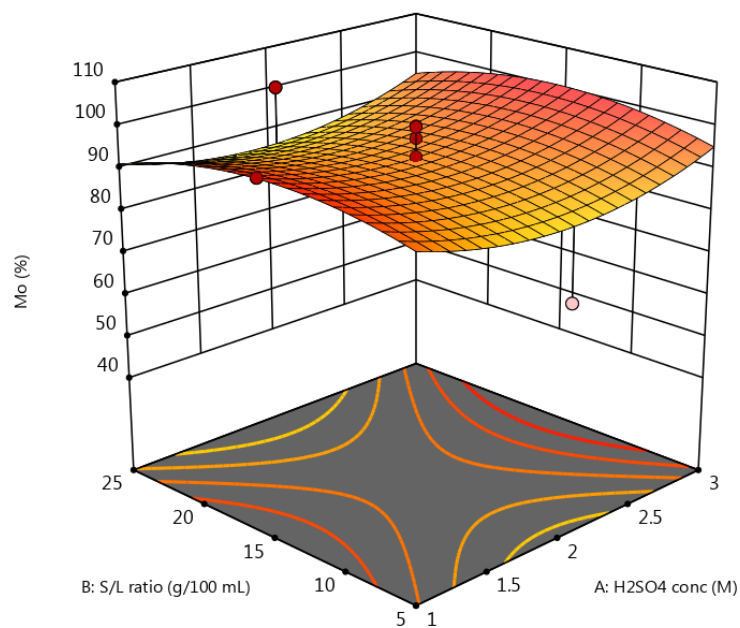
41.5991  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 1.25



Σχήμα 4-8: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2 = 1,25 M$

Factor Coding: Actual

Mo (%)

● Design Points

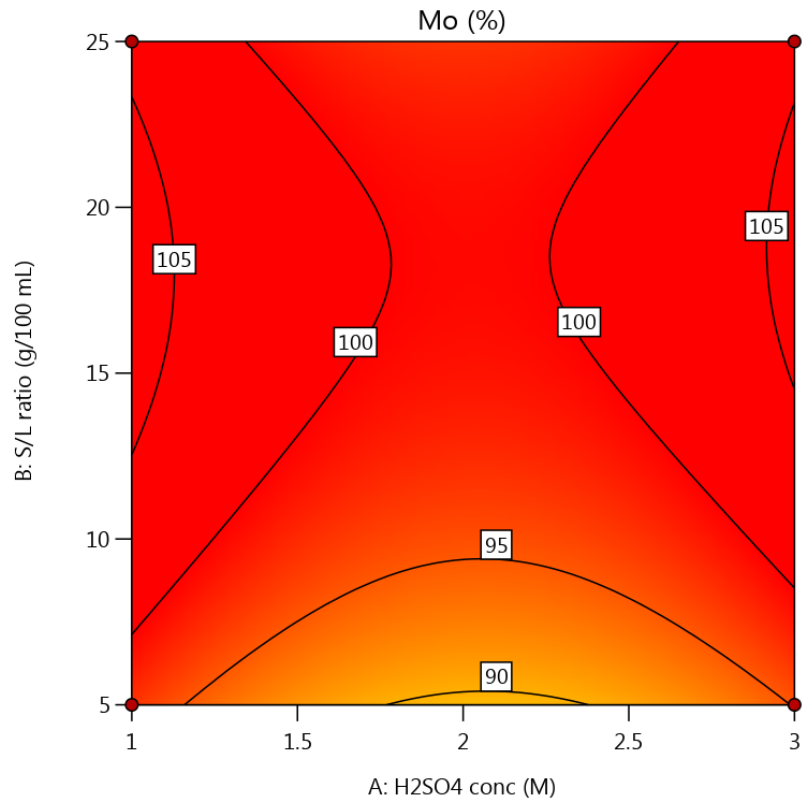
41.5991  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 2.5



Σχήμα 4-9: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2 = 2,5 M$

Factor Coding: Actual

3D Surface

Mo (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

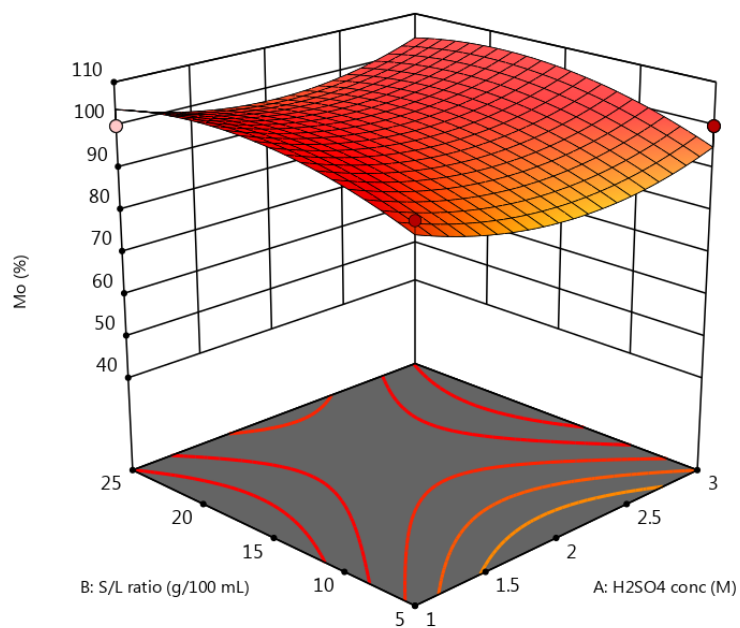
41.5991  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 2.5



Σχήμα 4-10: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Mo για $H_2O_2 = 2,5 M$

Το δισδιάστατο γράφημα (Σχήμα 4-7) παρουσιάζει τη μεταβολή της ανάκτησης του Mo (όμοια με το Σχήμα 4-5) υπό συνθήκες συγκέντρωσης H_2O_2 1,25 M. Η αύξηση του ποσοστού ανάκτησης του μετάλλου είναι αρκετά έντονη, αποδεικνύοντας τη σημασία του παράγοντα της συγκέντρωσης του H_2O_2 (όρος C του μοντέλου) για την εκχύλιση. Η αύξηση αυτή είναι έντονη και στο τρισδιάστατο διάγραμμα (Σχήμα 4-8) καθώς παρατηρείται έντονη ανύψωση της επιφάνειας σε σχέση με τις προηγούμενες συνθήκες (Σχήμα 4-6).

Η αύξηση του ποσοστού ανάκτησης συνεχίζεται να παρατηρείται και στο δισδιάστατο γράφημα για συγκέντρωση H_2O_2 , 2,5 M (Σχήμα 4-9), όπου οι καμπύλες φαίνεται να ξεπερνούν το 100%. Αυτό οφείλεται στον τρόπο με τον οποίο σχεδιάστηκε το μοντέλο για την απόκριση R1. Παρατηρείται επίσης, αντίστοιχη ανύψωση της επιφάνειας ανάκτησης του Mo στο ανώτερο δυνατό επίπεδο (Σχήμα 4-10).

Γενικά, παρατηρείται ότι, με την αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 , αυξάνεται και η ανάκτηση του Mo, γεγονός που υποδεικνύει τη σημαντική συνεισφορά του όρου C στη δευτεροβάθμια εξίσωση του μοντέλου.

4.3.2 Απόκριση R2: ανάκτηση του Cu

Για την προσομοίωση της απόκρισης R2, δηλαδή για την ανάκτηση του χαλκού, επιλέχθηκε επίσης το δευτεροβάθμιο μοντέλο.

4.3.2.1 Ανάλυση διακύμανσης

Η τιμή F-value του μοντέλου είναι 6,52 (Πίνακας 4-10) και υποδηλώνει ότι το μοντέλο είναι σημαντικό. Υπάρχει μόνο 0,47% πιθανότητα να προκύψει μια τόσο μεγάλη τιμή F λόγω θορύβου.

Οι τιμές $p < 0,0500$ υποδηλώνουν ότι οι όροι του μοντέλου είναι σημαντικοί. Σε αυτή την περίπτωση, οι όροι C, AB, ABC είναι σημαντικοί όροι του μοντέλου. Οι τιμές $p > 0,1000$ υποδηλώνουν ότι οι όροι του μοντέλου δεν είναι σημαντικοί.

Πίνακας 4-10: Ανάλυση διακύμανσης για την ανάκτηση του Cu

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	9570,64	10	957,06	6,52	0,0047
A: H ₂ SO ₄ conc	115,76	1	115,76	0,7889	0,3975
B: S/L ratio	3,85	1	3,85	0,0262	0,8749
C: H ₂ O ₂	4928,82	1	4928,82	33,59	0,0003
AB	956,87	1	956,87	6,52	0,0310
AC	37,83	1	37,83	0,2578	0,6238
BC	260,58	1	260,58	1,78	0,2154
A ²	68,34	1	68,34	0,4657	0,5121
B ²	165,45	1	165,45	1,13	0,3160
C ²	463,92	1	463,92	3,16	0,1091
ABC	773,41	1	773,41	5,27	0,0473
Residual	1320,60	9	146,73		
Lack of Fit	1320,60	4	330,15		
Pure Error	0,0000	5	0,0000		
Cor Total	10891,25	19			

Ο Πίνακας 4-11 παρουσιάζει χαμηλή τυπική απόκλιση ίση με 12,11, την ανομοιογένεια των αποτελεσμάτων με C.V.% μεγαλύτερο του 10%, την τιμή R² με τιμή 0,8787, δηλαδή καλή προσαρμογή στο μοντέλο, και λόγο Adeq. Precision πάνω από 4, ίσο με 8,727, γεγονός που υποδηλώνει ότι το μοντέλο που δημιουργήθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί αξιόπιστα.

Ο Πίνακας 4-12 παρουσιάζει τους συντελεστές του δευτεροβάθμιου μοντέλου μαζί με το αντίστοιχο τυπικό σφάλμα και το 95% διάστημα εμπιστοσύνης. Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου για την εκχύλιση του Cu, παρουσιάζεται με κωδικοποιημένους (Πίνακας 4-13) και πραγματικούς (Πίνακας 4-14) παράγοντες.

Πίνακας 4-11: Στατιστικά χαρακτηριστικά του δευτεροβάθμιου μοντέλου για τα πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης του Cu

Measure	Value
Std. Dev.	12,11
Mean	82,99
C.V. %	14,60
R ²	0,8787
Adjusted R ²	0,7440
Predicted R ²	-2,2852
Adeq Precision	8,7274

Πίνακας 4-12: Συντελεστές σε όρους κωδικοποιημένων παραγόντων για το μοντέλο ανάκτησης του Cu

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	95,86	1	4,16	86,44	105,28	
A: H ₂ SO ₄ conc	-3,40	1	3,83	-12,07	5,26	1,00
B: S/L ratio	0,6205	1	3,83	-8,04	9,29	1,00
C: H ₂ O ₂	22,20	1	3,83	13,54	30,87	1,00
AB	10,94	1	4,28	1,25	20,62	1,00
AC	2,17	1	4,28	-7,51	11,86	1,00
BC	5,71	1	4,28	-3,98	15,40	1,00
A ²	-4,99	1	7,30	-21,51	11,54	1,82
B ²	-7,76	1	7,30	-24,28	8,77	1,82
C ²	-12,99	1	7,30	-29,51	3,54	1,82
ABC	-9,83	1	4,28	-19,52	-0,1442	1,00

Πίνακας 4-13: Εξίσωση ανάκτησης του Cu με τους συντελεστές των κωδικοποιημένων παραγόντων

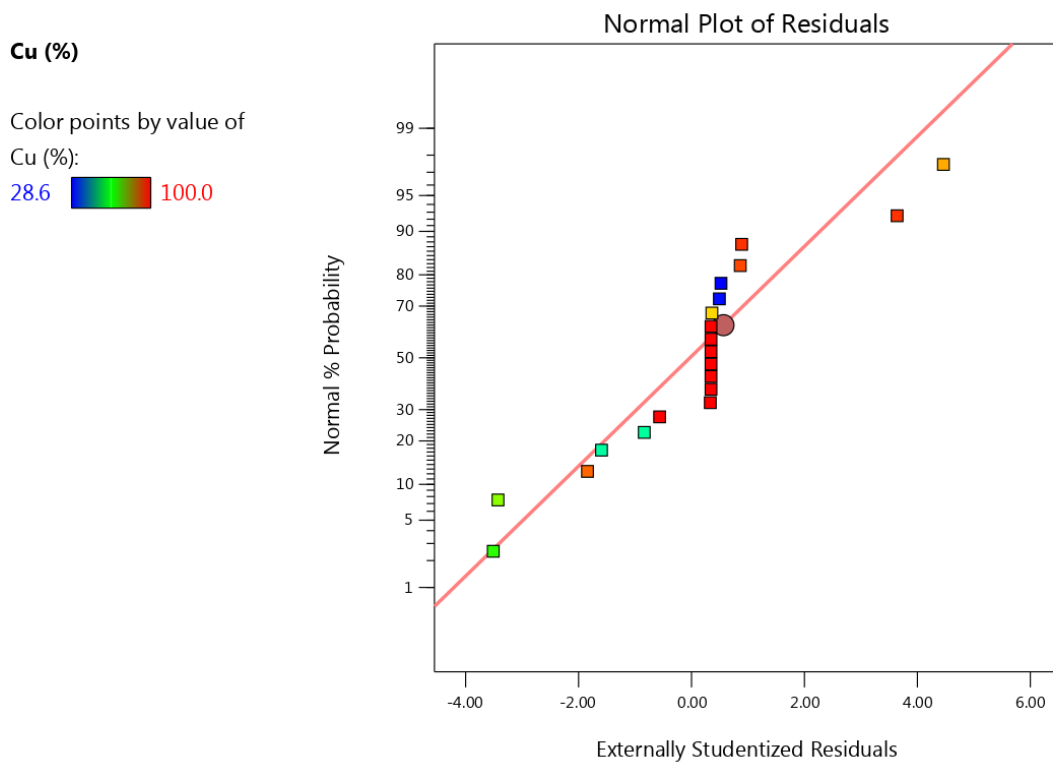
Cu (%)	=
+95.86	
-3.40	A
+0.6205	B
+22.20	C
+10.94	AB
+2.17	AC
+5.71	BC
-4.99	A ²
-7.76	B ²
-12.99	C ²
-9.83	ABC

Πίνακας 4-14: Εξίσωση ανάκτησης του Cu με τους συντελεστές των πραγματικών παραγόντων

Cu (%)	=
+104.36798	
-16.79035	H ₂ SO ₄ conc
-2.33549	S/L ratio
+4.61633	H ₂ O ₂
+2.07690	H ₂ SO ₄ conc * S/L ratio
+13.53862	H ₂ SO ₄ conc * H ₂ O ₂
+2.02976	S/L ratio * H ₂ O ₂
-4.98503	H ₂ SO ₄ conc ²
-0.077565	S/L ratio ²
-8.31258	H ₂ O ₂ ²
-0.786592	H ₂ SO ₄ conc * S/L ratio * H ₂ O ₂

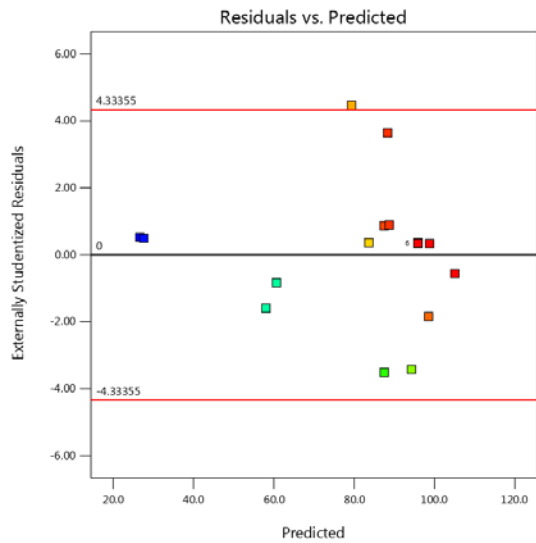
4.3.2.2 Αξιολόγηση μοντέλου

Από τα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 4-11 έως Σχήμα 4-13), παρατηρείται πως η τιμή της δοκιμής 1 είναι εκτός των ορίων και θα μπορούσε να παραληφθεί από το μοντέλο ως outlier.

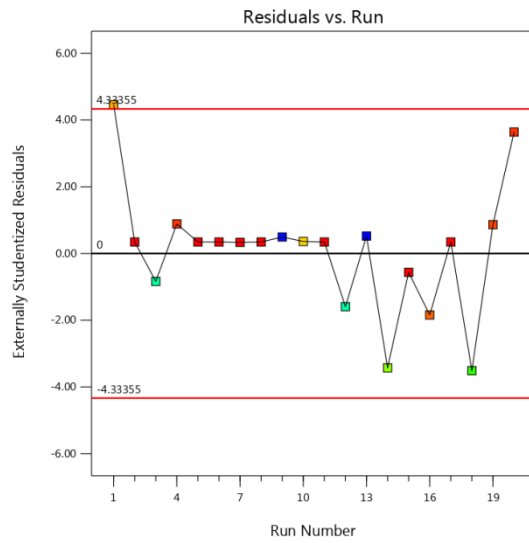


Σχήμα 4-11: Έλεγχος διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Cu ως προς την κανονική κατανομή

(α)



(β)



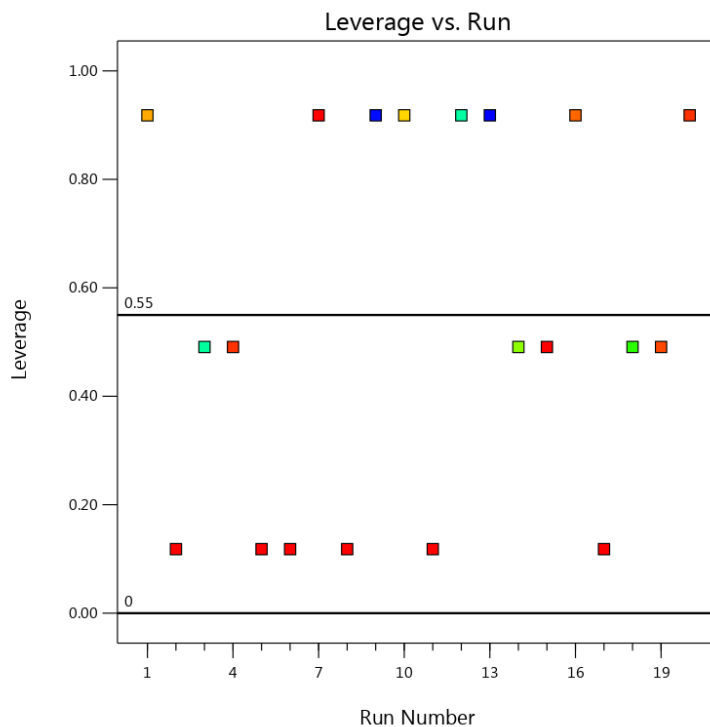
Σχήμα 4-12: Έλεγχος (α) διακύμανσης και (β) διασποράς των διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Cu

Cu (%)

Color points by value of

Cu (%):

28.6  100.0



Σχήμα 4-13: Έλεγχος επιρροής των δοκιμών στην απόκριση του μοντέλου εκχύλισης του Cu

4.3.2.3 Γραφική απεικόνιση ανάκτησης του Cu

Για τη διαμόρφωση των γραφημάτων (Σχήμα 4-14 έως Σχήμα 4-19) απεικόνισης της μεταβολής της ανάκτησης του χαλκού, επιλέχθηκε να εμφανίζεται η συγκέντρωση H_2SO_4 και η αναλογία S/L στους δύο οριζόντιους άξονες, και ο κύριος παράγοντας, δηλαδή η συγκέντρωση H_2O_2 στον κατακόρυφο άξονα. Στο παρακάτω γραφήματα, παρατηρείται ανύψωση της

επιφάνειας με την αύξηση του ποσοστού ανάκτησης του στοιχείου, και η ταυτόχρονη επιτεδοποίησή της.

Factor Coding: Actual

Cu (%)

● Design Points

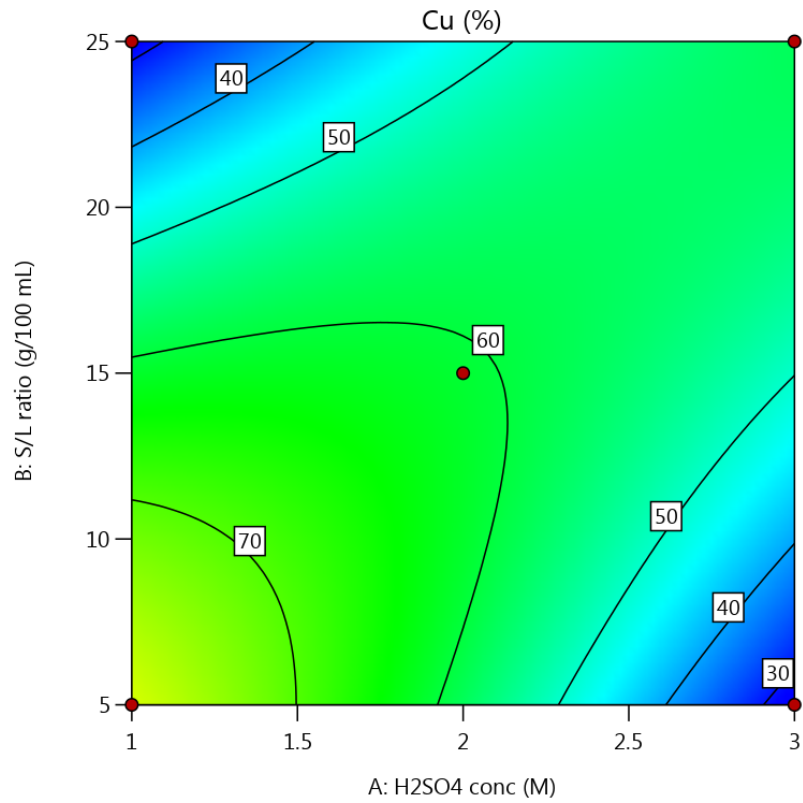
28.5554  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 0



Σχήμα 4-14: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για $H_2O_2 = 0 M$

Factor Coding: Actual

3D Surface

Cu (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

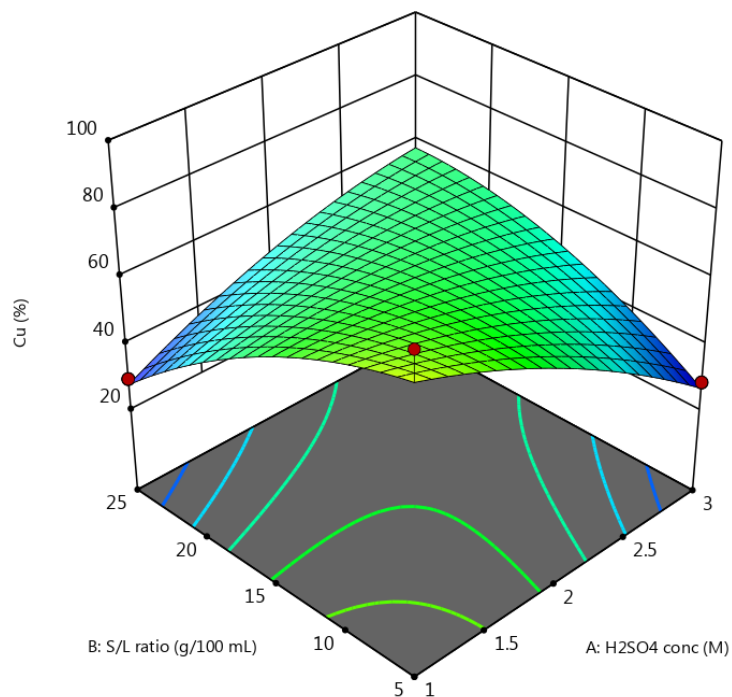
28.5554  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 0



Σχήμα 4-15: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για $H_2O_2 = 0 M$

Factor Coding: Actual

Cu (%)

● Design Points

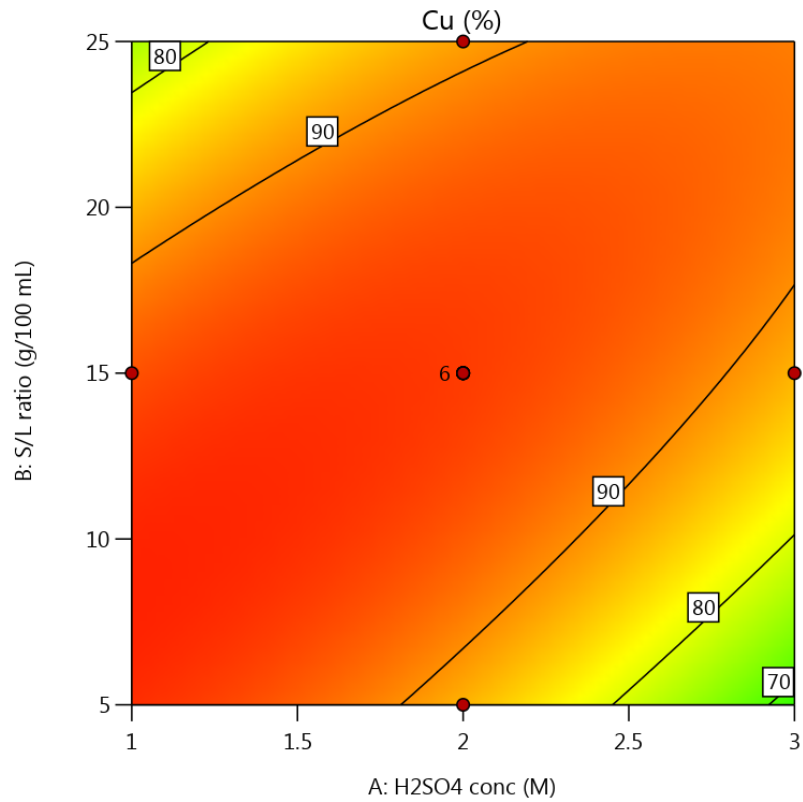
28.5554  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 1.25



Σχήμα 4-16: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για H₂O₂= 1,25 M

Factor Coding: Actual

3D Surface

Cu (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

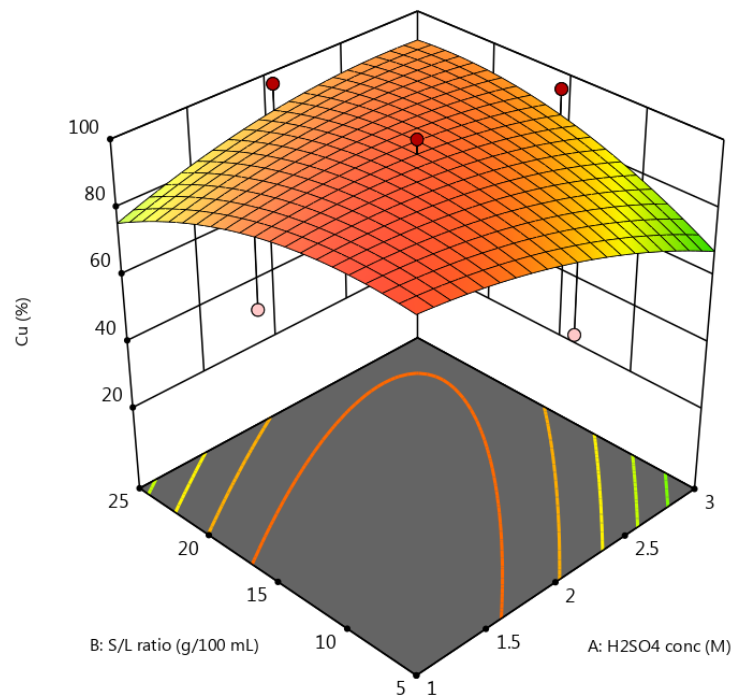
28.5554  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 1.25



Σχήμα 4-17: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για H₂O₂= 1,25 M

Factor Coding: Actual

Cu (%)

● Design Points

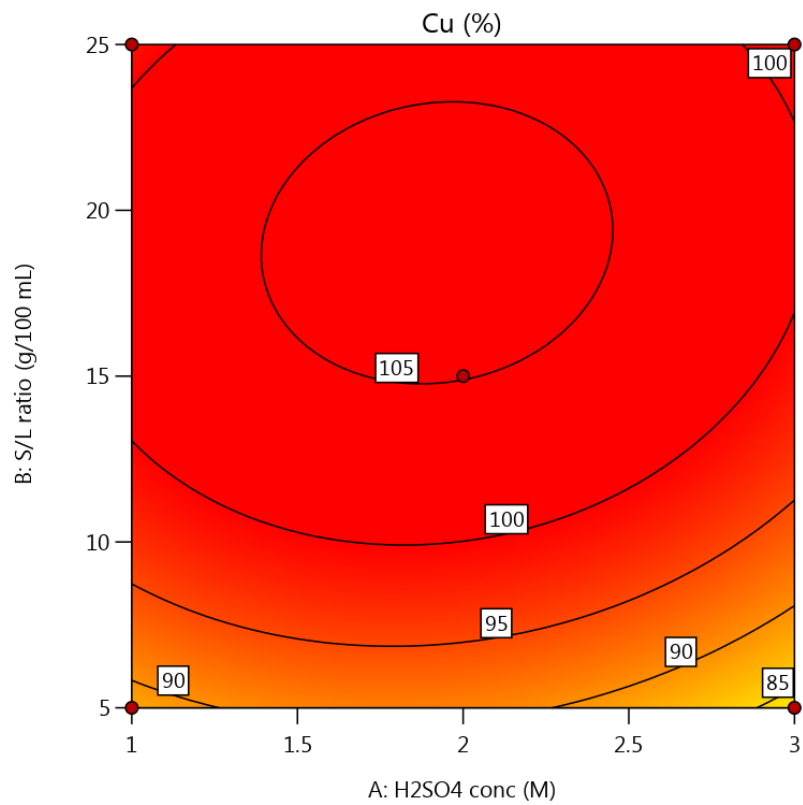
28.5554  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 2.5



Σχήμα 4-18: Δισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για H₂O₂ = 2,5 M

Factor Coding: Actual

3D Surface

Cu (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

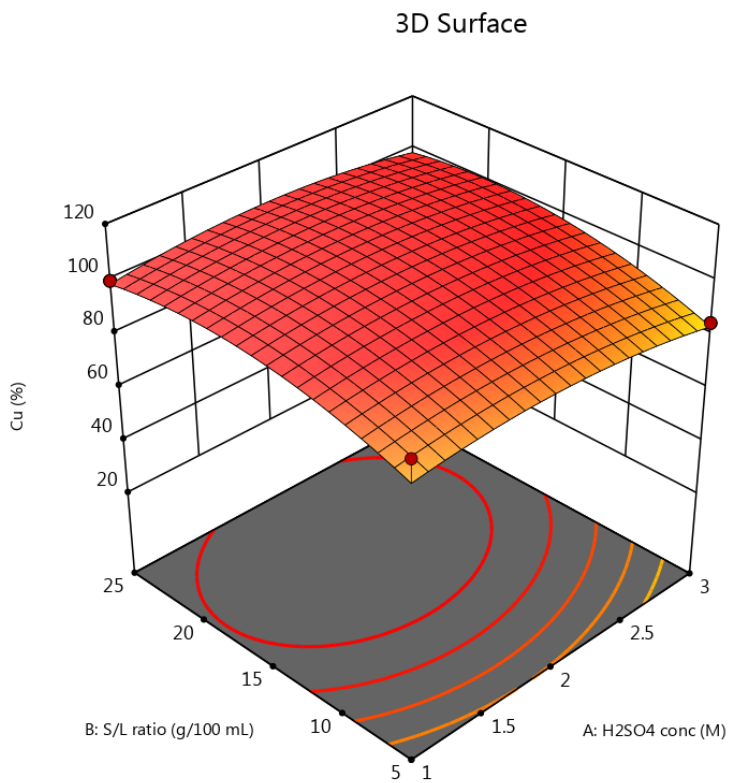
28.5554  100

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 2.5



Σχήμα 4-19: Τρισδιάστατη απεικόνιση ανάκτησης του Cu για H₂O₂ = 2,5 M

4.3.3 Απόκριση R3: ανάκτηση του Fe

Για την προσομοίωση της απόκρισης R3, δηλαδή για την ανάκτηση του σιδήρου, επιλέχθηκε το πρωτοβάθμιο μοντέλο που αποτελεί έναν γραμμικό συνδυασμό των μελετούμενων παραγόντων. Για την ανάκτηση του Fe επιλέχθηκε το γραμμικό μοντέλο, σε σχέση με τα δευτεροβάθμια, καθώς παρουσιάζει την μικρότερη τιμή p-value.

4.3.3.1 Ανάλυση διακύμανσης

Η τιμή F-value = 3,24 (Πίνακας 4-15) υποδηλώνει ότι υπάρχει 5,42% πιθανότητα να προκύψει μια τόσο μεγάλη τιμή F λόγω θορύβου.

Οι τιμές $p < 0,0500$ υποδηλώνουν ότι οι όροι του μοντέλου είναι σημαντικοί. Σε αυτή την περίπτωση, το B είναι σημαντικός όρος του μοντέλου. Οι τιμές $p > 0,1000$ υποδηλώνουν ότι οι όροι του μοντέλου δεν είναι σημαντικοί.

Η τιμή F-value για τον δείκτη Lack of Fit, που είναι 200,23, υποδηλώνει ότι η έλλειψη προσαρμογής είναι σημαντική. Υπάρχει μόνο 0,01% πιθανότητα μια τόσο μεγάλη τιμή να οφείλεται σε θόρυβο.

Πίνακας 4-15: Ανάλυση διακύμανσης για την ανάκτηση του Fe

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	1196,44	3	398,81	3,24	0,0542
A: H ₂ SO ₄ conc	1,62	1	1,62	0,0131	0,9103
B: S/L ratio	930,03	1	930,03	7,56	0,0156
C: H ₂ O ₂	258,66	1	258,66	2,10	0,1689
Residual	1721,15	14	122,94		
Lack of Fit	1716,39	9	190,71	200,23	< 0,0001
Pure Error	4,76	5	0,9525		
Cor Total	2917,59	17			

Οι δοκιμές 3 και 18 αγνοήθηκαν για την παρούσα ανάλυση

Ο Πίνακας 4-16 παρουσιάζει χαμηλή τυπική απόκλιση ίση με 11,09 και ανομοιογένεια των αποτελεσμάτων με C.V.% μεγαλύτερο του 10%, στο 13,17%. Το R² παρουσιάζει τιμή 0,4101, αρκετά μακριά από την επιθυμητή τιμή 1, γεγονός που σημαίνει ότι το μοντέλο δεν έχει καλή προσαρμογή. Ο λόγος Adeq. Precision είναι μεγαλύτερος του 4, ίσος με 6,113. Το συγκεκριμένο μοντέλο χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση με προσθήκη περισσότερων πειραματικών σημείων στον παραγοντικό σχεδιασμό.

Ο Πίνακας 4-17 παρουσιάζει τους συντελεστές του γραμμικού μοντέλου μαζί με το αντίστοιχο τυπικό σφάλμα και το 95% διάστημα εμπιστοσύνης. Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου για την εκχύλιση του Fe, παρουσιάζεται με κωδικοποιημένους (Πίνακας 4-18) και πραγματικούς (Πίνακας 4-19) παράγοντες.

Πίνακας 4-16: Στατιστικά χαρακτηριστικά του γραμμικού μοντέλου για τα πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης του Fe

Measure	Value
Std. Dev.	11,09
Mean	84,17
C.V. %	13,17
R ²	0,4101
Adjusted R ²	0,2837
Predicted R ²	-0,2073
Adeq Precision	6,1134

Πίνακας 4-17: Συντελεστές σε όρους κωδικοποιημένων παραγόντων για το μοντέλο ανάκτησης του Fe

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	83,90	1	2,63	78,26	89,54	
A: H ₂ SO ₄ conc	-0,4020	1	3,51	-7,92	7,12	1,00
B: S/L ratio	10,20	1	3,71	2,25	18,15	1,00
C: H ₂ O ₂	-5,38	1	3,71	-13,33	2,57	1,00

Πίνακας 4-18: Εξίσωση ανάκτησης του Fe με τους συντελεστές των κωδικοποιημένων παραγόντων

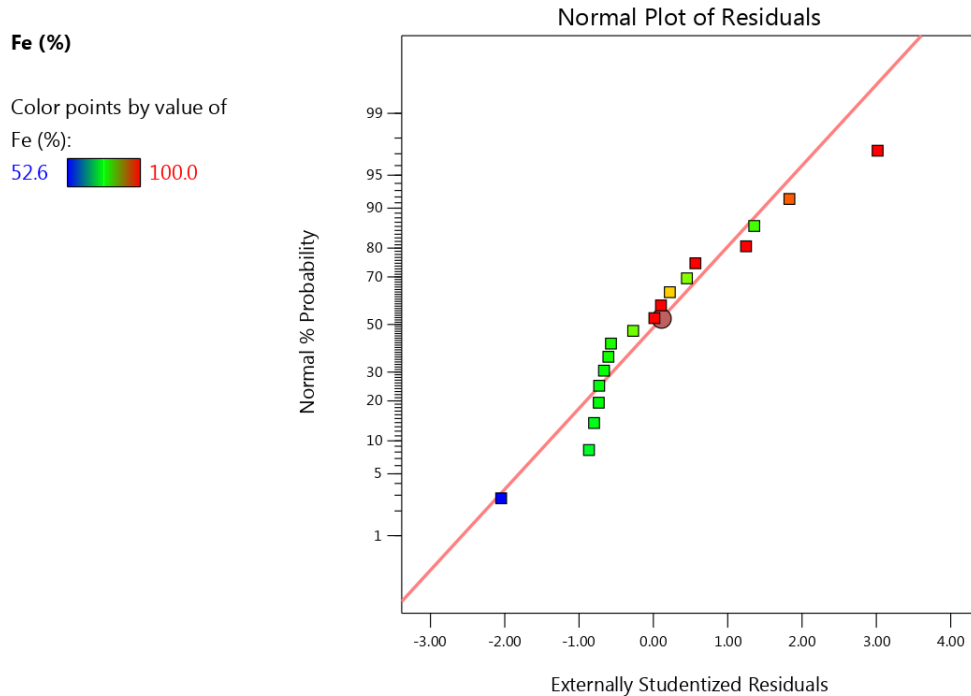
Fe (%)	=
+83.90	
-0.4020	A
+10.20	B
-5.38	C

Πίνακας 4-19: Εξίσωση ανάκτησης του Fe με τους συντελεστές των πραγματικών παραγόντων

Fe (%)	=
+74.78706	
-0.402009	H ₂ SO ₄ conc
+1.01972	S/L ratio
-4.30220	H ₂ O ₂

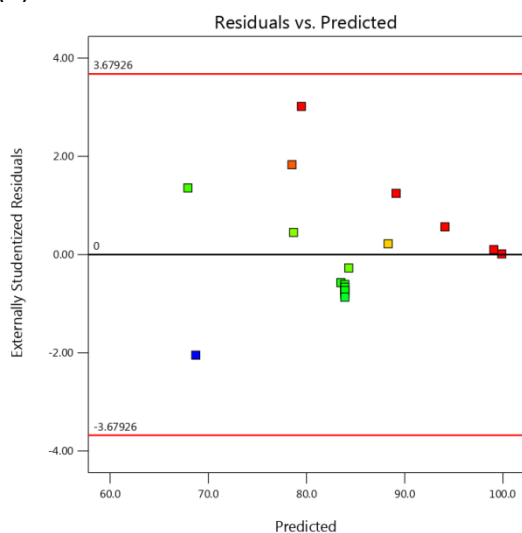
4.3.3.2 Αξιολόγηση μοντέλου

Στα σχήματα που ακολουθούν (Σχήμα 4-20 έως Σχήμα 4-22), δεν παρατηρείται κάποια δοκιμή της οποίας η τιμή να ξεφεύγει από τα όρια. Είναι επίσης άξιο να σημειωθεί πως, στο Σχήμα 4-22, το άνω όριο της τιμής του δείκτη επιρροής είναι το διπλάσιο του μέσου όρου.

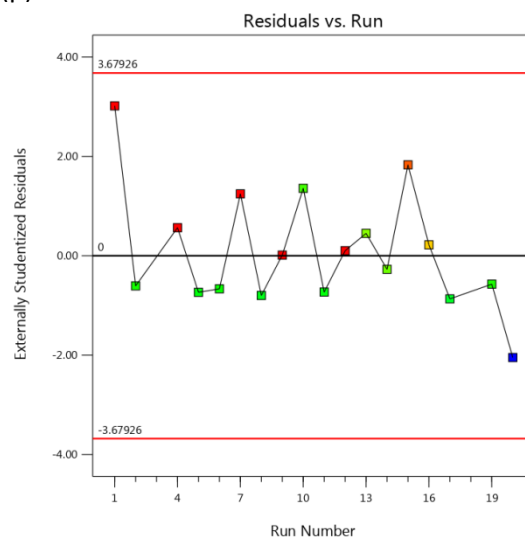


Σχήμα 4-20: Έλεγχος διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Fe ως προς την κανονική κατανομή

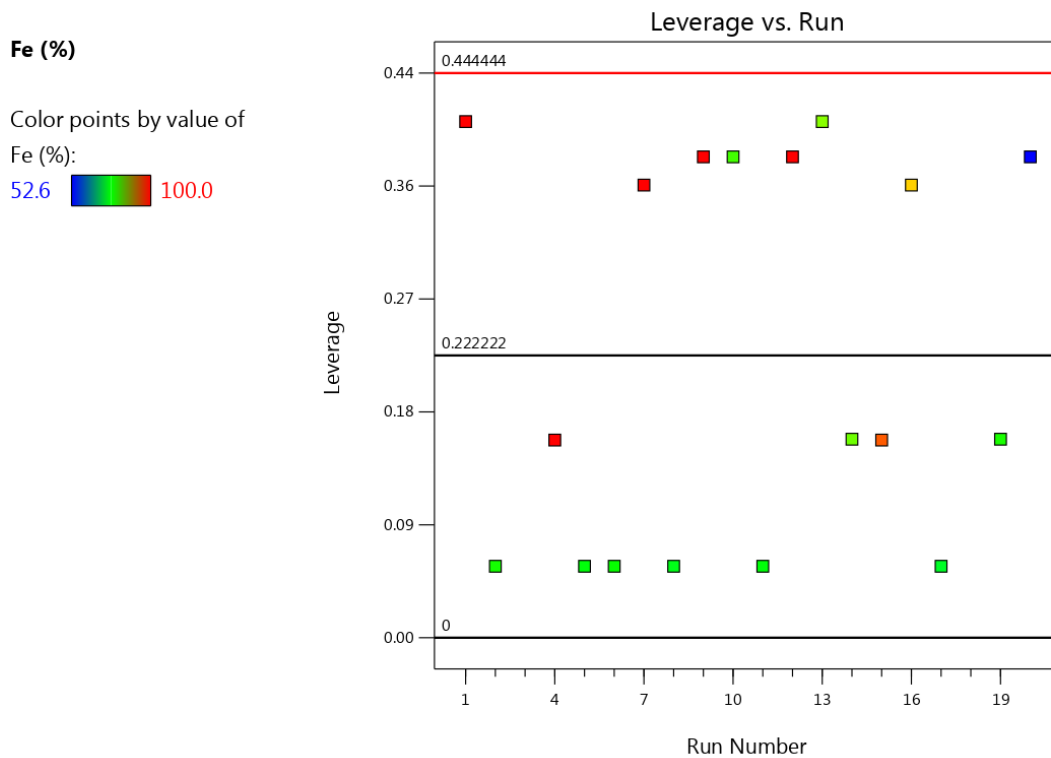
(α)



(β)



Σχήμα 4-21: Έλεγχος (α) διακύμανσης και (β) διασποράς των διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Fe



Σχήμα 4-22: Έλεγχος επιρροής των δοκιμών την απόκριση του μοντέλου εκχύλισης του Fe

4.3.3.3 Γραφική απεικόνιση ανάκτησης του Fe

Στα γραφήματα (Σχήμα 4-23 έως Σχήμα 4-28) έχει επιλεγθεί στον κατακόρυφο άξονα η αναλογία στερεού-υγρού, καθώς αποτελεί τον κύριο παράγοντα μεταβολής. Λόγω γραμμικότητας, η επιφάνεια ανυψώνεται στο επίπεδο χωρίς να αλλάζει μορφή.

Factor Coding: Actual

Fe (%)

● Design Points

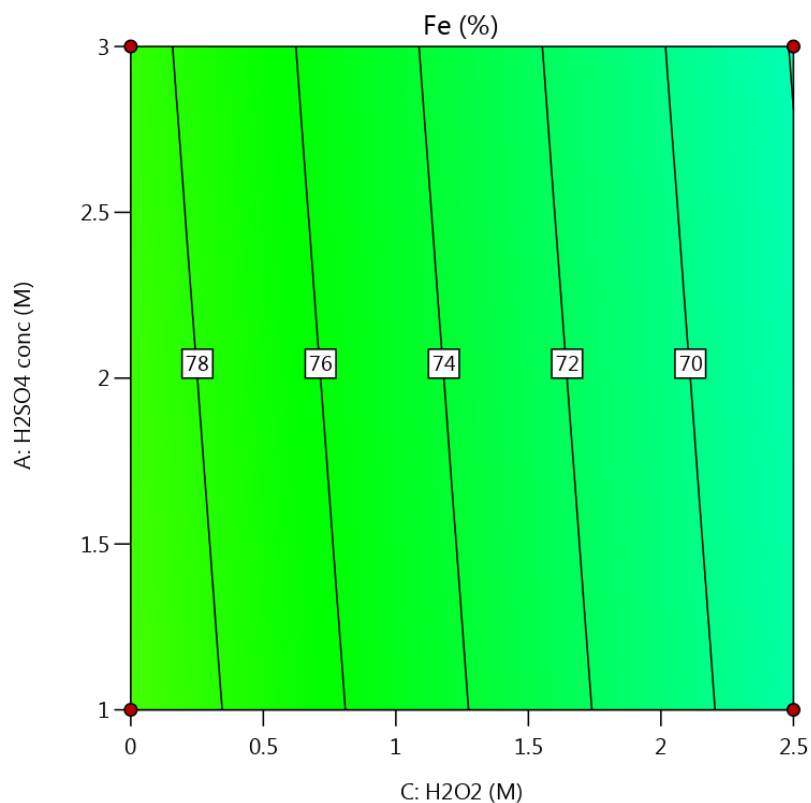
52.5762  100

X1 = C

X2 = A

Actual Factor

B = 5



Σχήμα 4-23: Δισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio = 5 g/100 mL

Factor Coding: Actual

3D Surface

Fe (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

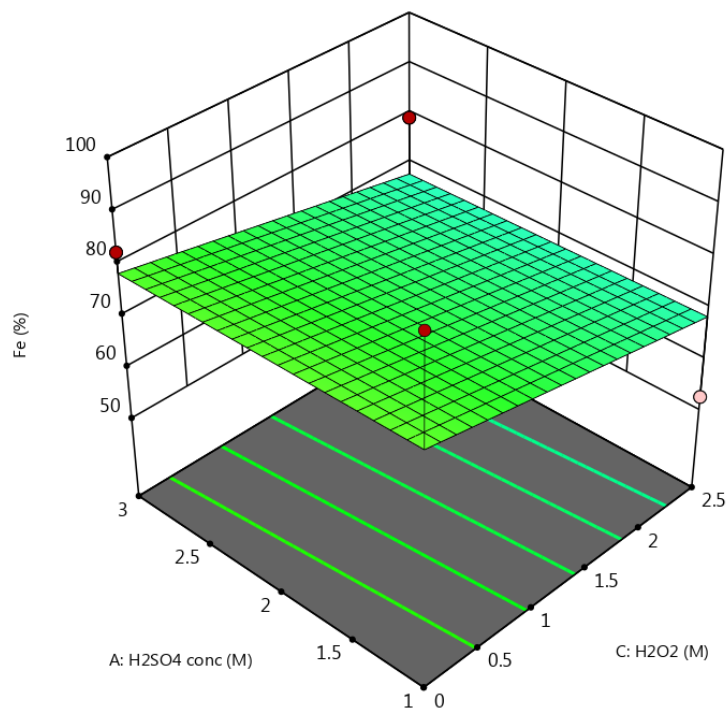
52.5762  100

X1 = C

X2 = A

Actual Factor

B = 5



Σχήμα 4-24: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio = 5 g/100 mL

Factor Coding: Actual

Fe (%)

● Design Points

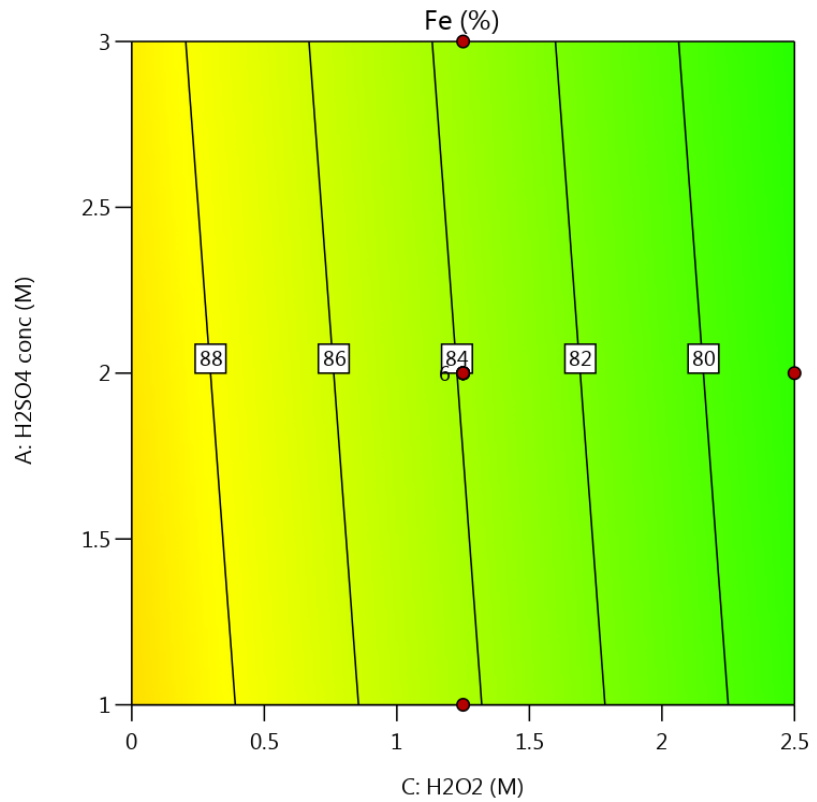
52.5762  100

X1 = C

X2 = A

Actual Factor

B = 15



Σχήμα 4-25: Δισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio = 15 g/100 mL

Factor Coding: Actual

3D Surface

Fe (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

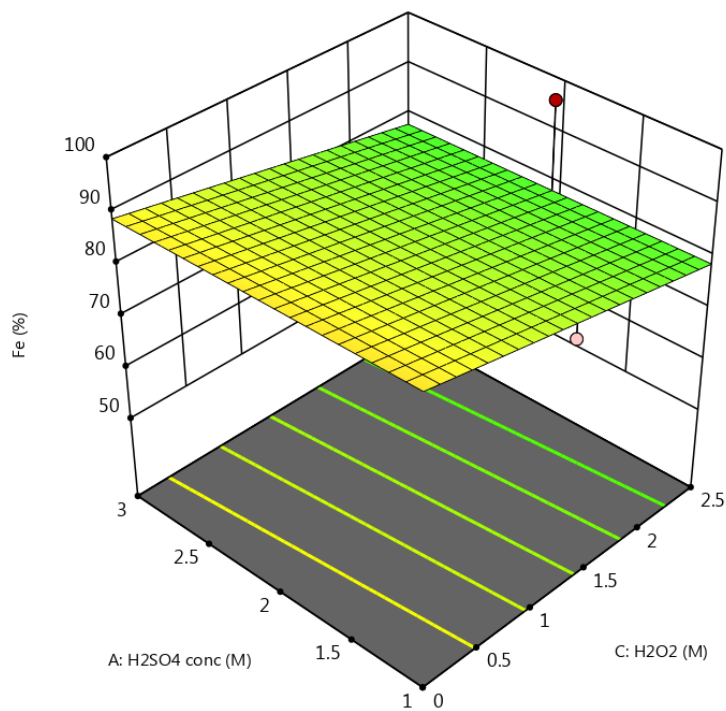
52.5762  100

X1 = C

X2 = A

Actual Factor

B = 15



Σχήμα 4-26: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio = 15 g/100 mL

Factor Coding: Actual

Fe (%)

● Design Points

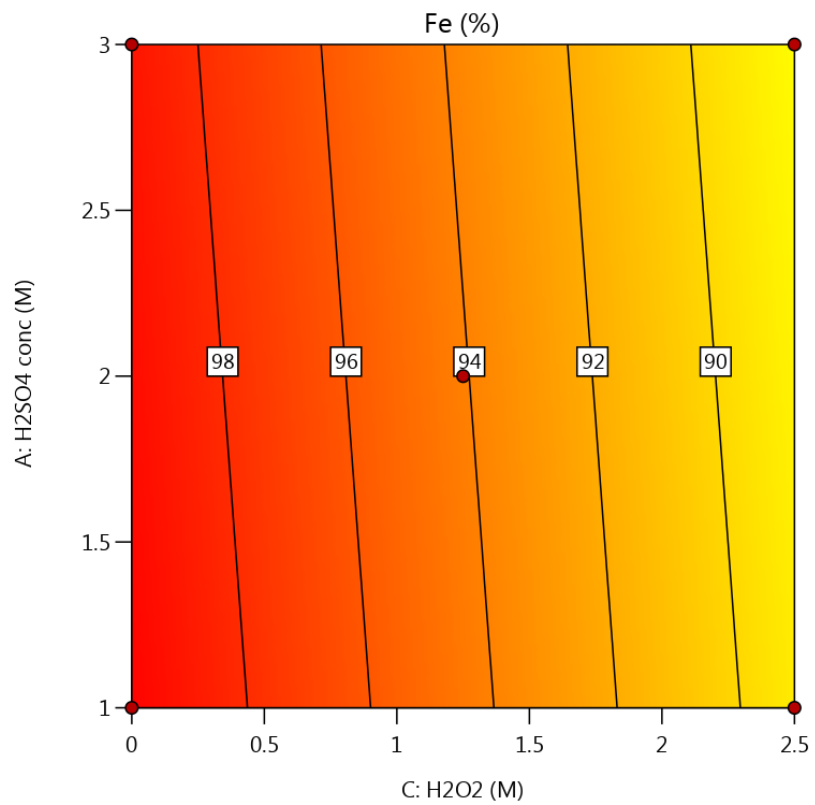
52.5762  100

X1 = C

X2 = A

Actual Factor

B = 25



Σχήμα 4-27: Δισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio= 25 g/100 mL

Factor Coding: Actual

Fe (%)

● Design Points

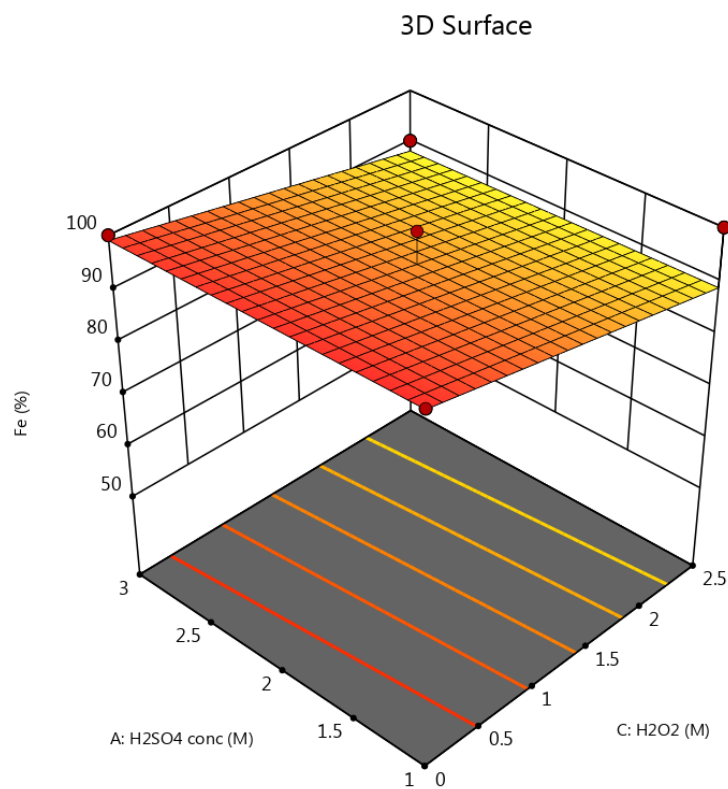
52.5762  100

X1 = C

X2 = A

Actual Factor

B = 25



Σχήμα 4-28: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Fe για S/L ratio= 25 g/100 mL

4.3.4 Απόκριση R4: ανάκτηση του Ni

Για την προσομοίωση της απόκρισης R4, δηλαδή για την ανάκτηση του νικελίου, επιλέχθηκε το δευτεροβάθμιο μοντέλο.

4.3.4.1 Ανάλυση διακύμανσης

Η τιμή F-value = 8,73 (Πίνακας 4-20) υποδηλώνει ότι το μοντέλο είναι σημαντικό. Υπάρχει μόνο 0,16% πιθανότητα να προκύψει μια τόσο μεγάλη τιμή F-value λόγω θορύβου.

Οι τιμές $p < 0,05$ υποδηλώνουν ότι οι όροι του μοντέλου είναι σημαντικοί. Σε αυτή την περίπτωση, τα A, B, BC, A², B², C², ABC είναι σημαντικοί όροι του μοντέλου. Οι τιμές $p > 0,1$ υποδηλώνουν ότι οι όροι του μοντέλου δεν είναι σημαντικοί.

Η τιμή F-value για τον δείκτη Lack of Fit είναι 4,68 και υποδηλώνει ότι υπάρχει πιθανότητα 6,08% να προκύψει μια τόσο μεγάλη τιμή λόγω θορύβου. Η έλλειψη προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων (Lack of Fit) δεν επιτρέπει τη χρήση του μοντέλου για την πρόβλεψη της εκχυλισιμότητας του Ni.

Πίνακας 4-20: Ανάλυση διακύμανσης για την ανάκτηση του Ni

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	813,99	10	81,40	8,73	0,0016
A: H ₂ SO ₄ conc	122,73	1	122,73	13,16	0,0055
B: S/L ratio	49,63	1	49,63	5,32	0,0465
C: H ₂ O ₂	0,0132	1	0,0132	0,0014	0,9708
AB	2,80	1	2,80	0,3007	0,5968
AC	0,2322	1	0,2322	0,0249	0,8781
BC	123,82	1	123,82	13,28	0,0054
A ²	102,87	1	102,87	11,03	0,0089
B ²	77,85	1	77,85	8,35	0,0179
C ²	82,11	1	82,11	8,80	0,0158
ABC	206,06	1	206,06	22,10	0,0011
Residual	83,94	9	9,33		
Lack of Fit	66,23	4	16,56	4,68	0,0608
Pure Error	17,71	5	3,54		
Cor Total	897,92	19			

Ο Πίνακας 4-21 παρουσιάζει πολύ χαμηλή τυπική απόκλιση ίση με 3,05 και ομοιογένεια των αποτελεσμάτων με C.V.% ίσο με 7,81 (<10%), Το R^2 έχει τιμή ίση με 0,9065, η οποία είναι πολύ κοντά στο 1 και επιβεβαιώνει την καλή προσαρμογή του μοντέλου. Ο δείκτης Adeq Precision έχει τιμή 9,511 και υποδηλώνει επαρκές σήμα.

Ο Πίνακας 4-22 παρουσιάζει τους συντελεστές του δευτεροβάθμιου μοντέλου μαζί με το αντίστοιχο τυπικό σφάλμα και το 95% διάστημα εμπιστοσύνης. Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου για την εκχύλιση του Ni, παρουσιάζεται με κωδικοποιημένους (Πίνακας 4-23) και πραγματικούς (Πίνακας 4-24) παράγοντες.

Πίνακας 4-21: Στατιστικά χαρακτηριστικά του δευτεροβάθμιου μοντέλου για τα πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης του Ni

Measure	Value
Std. Dev.	3,05
Mean	39,11
C.V. %	7,81
R^2	0,9065
Adjusted R^2	0,8027
Predicted R^2	-0,9128
Adeq Precision	9,5107

Πίνακας 4-22: Συντελεστές σε όρους κωδικοποιημένων παραγόντων για το μοντέλο ανάκτησης του Ni

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	42,24	1	1,05	39,86	44,61	
A: H ₂ SO ₄ conc	-3,50	1	0,9657	-5,69	-1,32	1,00
B: S/L ratio	2,23	1	0,9657	0,0431	4,41	1,00
C: H ₂ O ₂	-0,0363	1	0,9657	-2,22	2,15	1,00
AB	0,5921	1	1,08	-1,85	3,03	1,00
AC	0,1704	1	1,08	-2,27	2,61	1,00
BC	3,93	1	1,08	1,49	6,38	1,00
A ²	-6,12	1	1,84	-10,28	-1,95	1,82
B ²	5,32	1	1,84	1,15	9,49	1,82
C ²	-5,46	1	1,84	-9,63	-1,30	1,82
ABC	-5,08	1	1,08	-7,52	-2,63	1,00

Πίνακας 4-23: Εξίσωση ανάκτησης του Ni με τους συντελεστές των κωδικοποιημένων παραγόντων

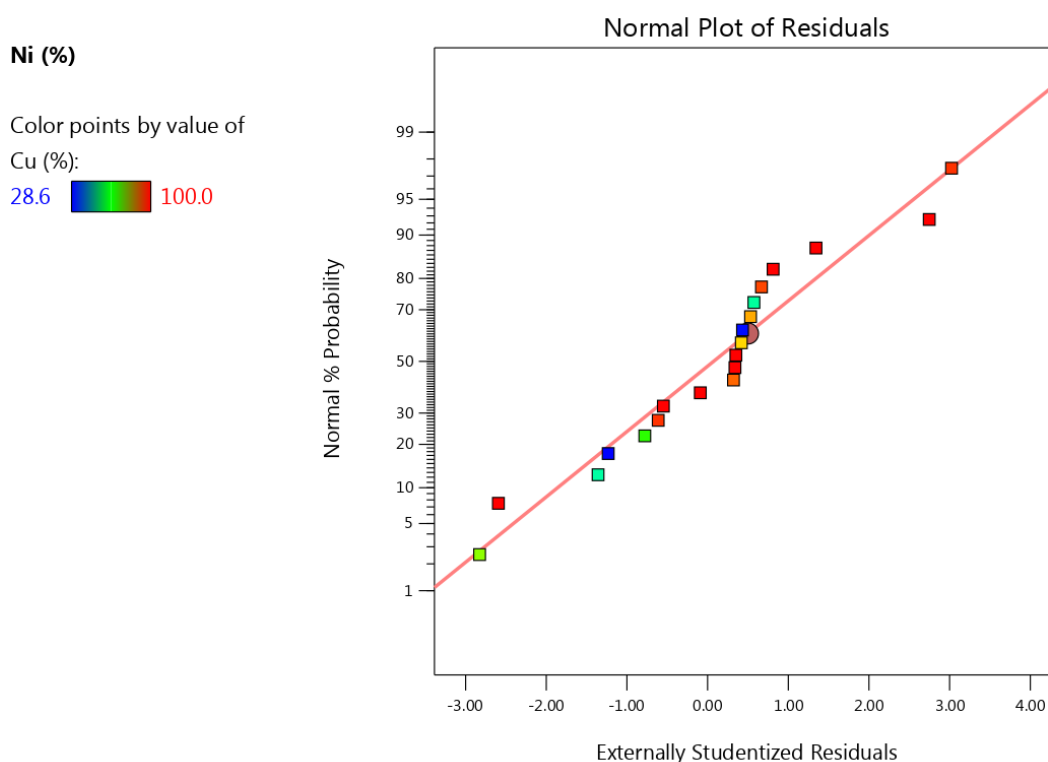
Ni (%)	=
+42.24	
-3.50	A
+2.23	B
-0.0363	C
+0.5921	AB
+0.1704	AC
+3.93	BC
-6.12	A ²
+5.32	B ²
-5.46	C ²
-5.08	ABC

Πίνακας 4-24: Εξίσωση ανάκτησης του Ni με τους συντελεστές των πραγματικών παραγόντων

Ni (%)	=
+51.22455	
+12.28963	H ₂ SO ₄ conc
-2.90029	S/L ratio
-8.46035	H ₂ O ₂
+0.566734	H ₂ SO ₄ conc * S/L ratio
+6.22658	H ₂ SO ₄ conc * H ₂ O ₂
+1.12676	S/L ratio * H ₂ O ₂
-6.11609	H ₂ SO ₄ conc ²
+0.053206	S/L ratio ²
-3.49711	H ₂ O ₂ ²
-0.406019	H ₂ SO ₄ conc * S/L ratio * H ₂ O ₂

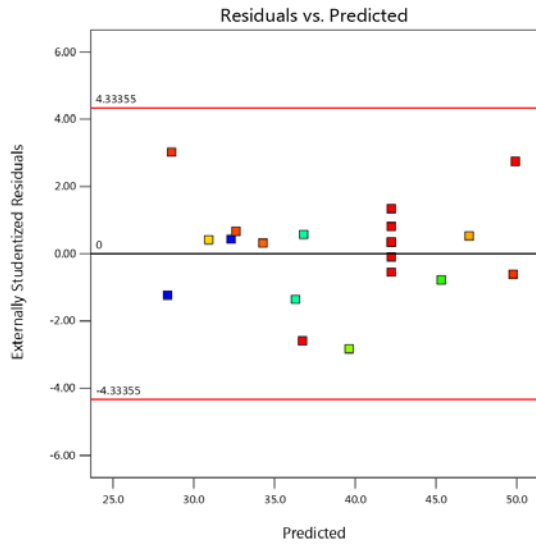
4.3.4.2 Αξιολόγηση μοντέλου

Στα σχήματα που ακολουθούν (Σχήμα 4-29 έως Σχήμα 4-31) δεν παρατηρείται κάποια δοκιμή της οποίας η τιμή να ξεφεύγει από τα όρια και να επηρεάζει τη στατιστική ανάλυση.

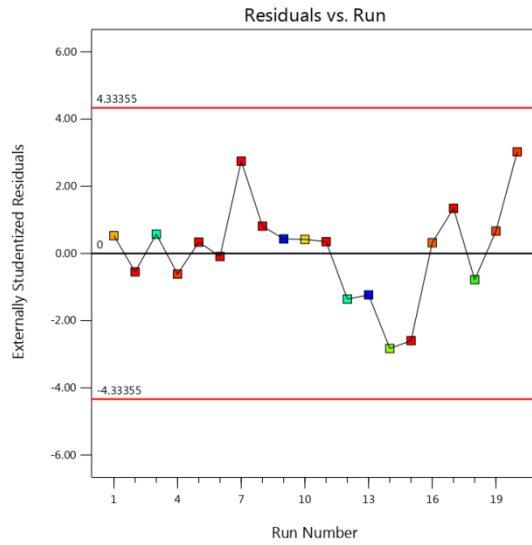


Σχήμα 4-29: Έλεγχος διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Ni ως προς την κανονική κατανομή

(α)



(β)



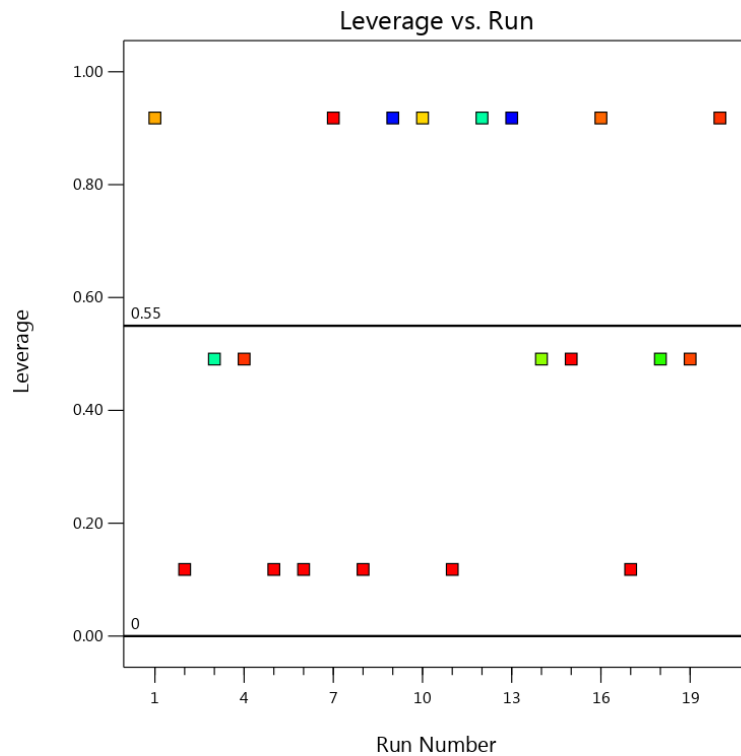
Σχήμα 4-30: Έλεγχος (α) διακύμανσης και (β) διασποράς των διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών ανάκτησης του Ni

Ni (%)

Color points by value of

Cu (%):

28.6  100.0



Σχήμα 4-31: Έλεγχος επιρροής των δοκιμών στην απόκριση του μοντέλου εκχύλισης του Ni

4.3.4.3 Γραφική απεικόνιση ανάκτησης του Ni

Στα παρακάτω γραφήματα (Σχήμα 4-32 έως Σχήμα 4-37) παρατηρείται έντονη μεταβολή της επιφάνειας σε διαφορετικά επίπεδα ανάκτησης του στοιχείου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν τεθεί οι παράγοντες H_2SO_4 και S/L ratio, οι οποίοι είναι οι κύριοι παράγοντες επιρροής στη συγκεκριμένη απόκριση, στους κύριους άξονες.

Factor Coding: Actual

Ni (%)

● Design Points

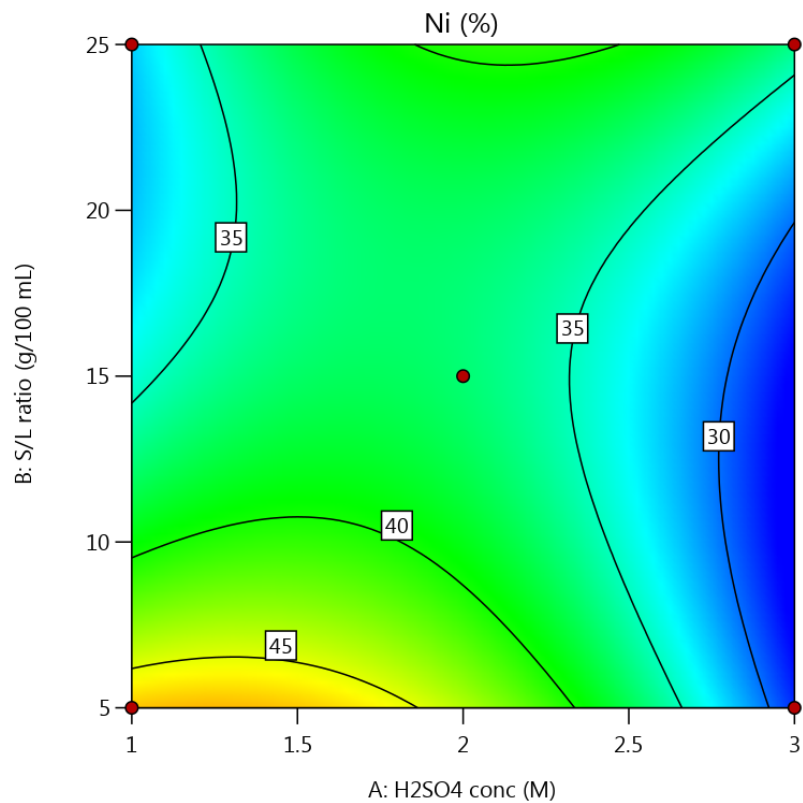
27.332  51.7442

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 0



Σχήμα 4-32: Διοδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για $H_2O_2 = 0 M$

Factor Coding: Actual

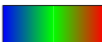
3D Surface

Ni (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

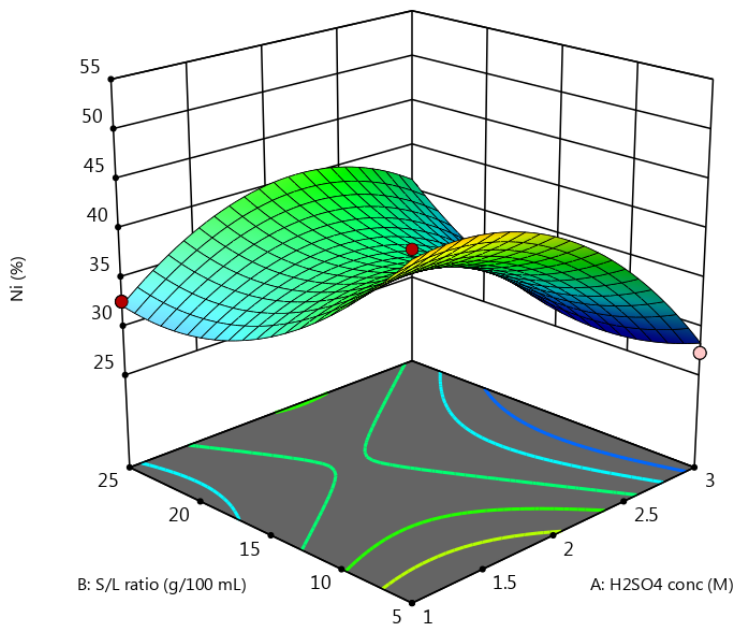
27.332  51.7442

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 0



Σχήμα 4-33: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για $H_2O_2 = 0 M$

Factor Coding: Actual

Ni (%)

● Design Points

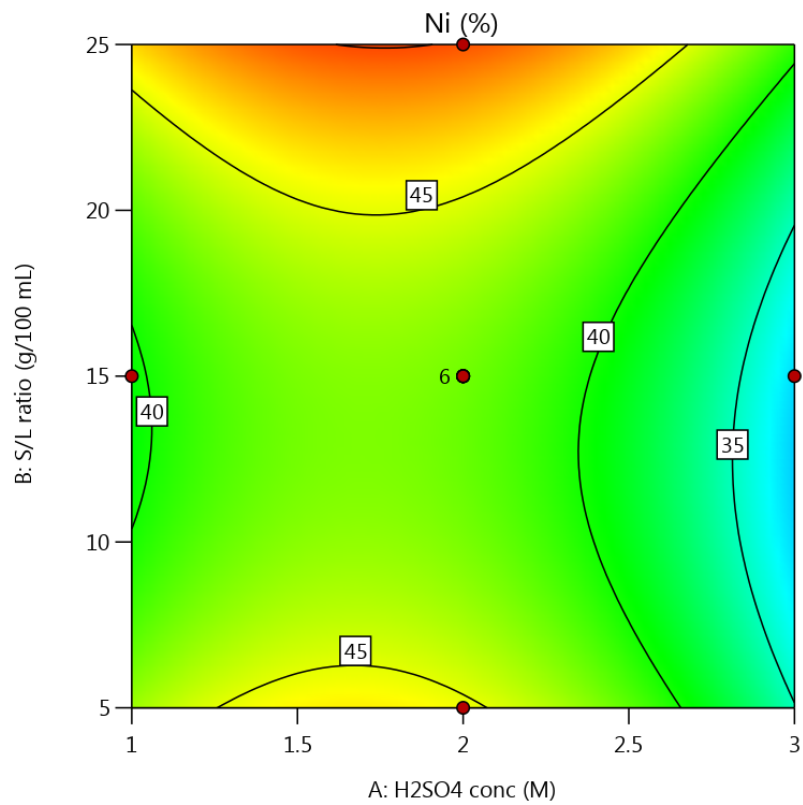
27.332  51.7442

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 1.25



Σχήμα 4-34: Δισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για $H_2O_2 = 1,25 M$

Factor Coding: Actual

3D Surface

Ni (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

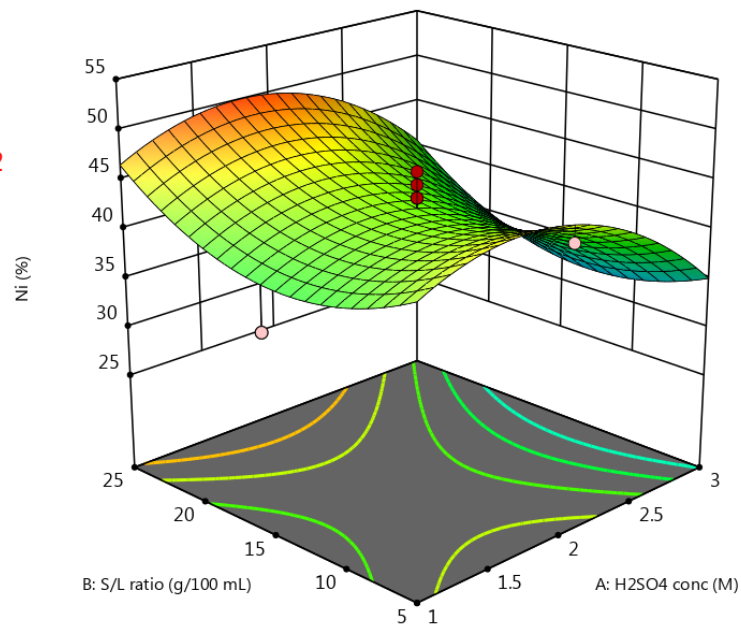
27.332  51.7442

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 1.25



Σχήμα 4-35: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για $H_2O_2 = 1,25 M$

Factor Coding: Actual

Ni (%)

● Design Points

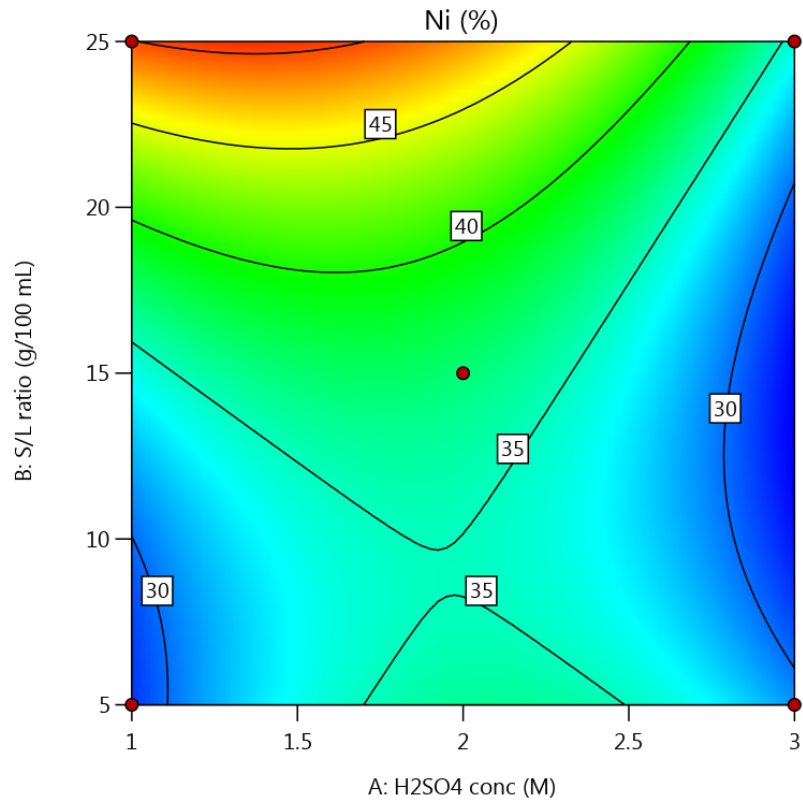
27.332  51.7442

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 2.5



Σχήμα 4-36: Δισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για $H_2O_2 = 2,5 M$

Factor Coding: Actual

3D Surface

Ni (%)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

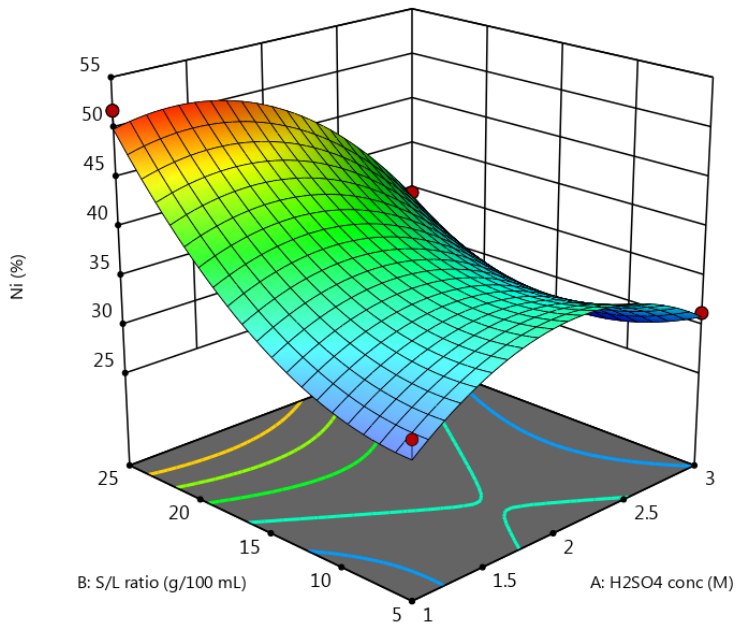
27.332  51.7442

X1 = A

X2 = B

Actual Factor

C = 2.5



Σχήμα 4-37: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανάκτησης του Ni για $H_2O_2 = 2,5 M$

4.3.5 Συνολική αξιολόγηση της σημαντικότητας των όρων του μοντέλου

Από τη στατιστική ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκε στις προηγούμενες παραγράφους, έχοντας αντλήσει όσο το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες από τα διαγράμματα σε σχέση με την αξιοπιστία των μοντέλων που επιλέχθηκαν για κάθε απόκριση, μπορεί να γίνει συγκριτική αξιολόγηση αυτών.

Παρατηρείται ότι, ανάλογα με το μέταλλο ενδιαφέροντος, η στατιστική επεξεργασία δίδει διαφορετική βαρύτητα στους συντελεστές των παραγόντων και τις αλληλεπιδράσεις τους (Πίνακας 4-25).

Ο Πίνακας 4-25 περιλαμβάνει δύο γραμμές για κάθε στοιχείο. Κάθε στήλη εμφανίζει την εκτίμηση του αντίστοιχου παράγοντα για τον κωδικοποιημένο όρο του μοντέλου και την τιμή p για τον εν λόγω παράγοντα.

- Οι τιμές $p < 0,05$ είναι σημαντικές και εμφανίζονται με έντονη γραμματοσειρά.
- Οι τιμές $0,05 < p < 0,10$ είναι οριακά σημαντικές και εμφανίζονται με κανονική γραμματοσειρά.
- Οι τιμές $p \geq 0,10$ θεωρούνται ασήμαντες και εμφανίζονται με γκρι γραμματοσειρά.

Πίνακας 4-25: Στατιστική σημασία των παραγόντων και των αλληλεπιδράσεών τους

p-value shading: **p < 0.05** $0.05 \leq p < 0.1$ $p \geq 0.1$

	Intercept	A	B	C	AB	AC	BC	A ²	B ²	C ²	ABC
Mo (%)	92.6908	1.26705	-0.706096	22.8126	0.513689	-1.74031	4.56278	6.73119	-5.69576	-16.5388	
p-values		0.6929	0.8253	< 0.0001	0.8857	0.6283	0.2214	0.3225	0.3988	0.0514	
Cu (%)	95.8587	-3.40238	0.620546	22.2009	10.9366	2.17468	5.70721	-4.98503	-7.75655	-12.9884	-9.8324
p-values		0.3975	0.8749	0.0003	0.0310	0.6238	0.2154	0.5121	0.3160	0.1091	0.0473
Fe (%)	83.901	-0.402009	10.1972	-5.37775							
p-values		0.9103	0.0156	0.1689							
Ni (%)	42.2365	-3.50333	2.22773	-0.0363411	0.59211	0.170369	3.93407	-6.11609	5.32062	-5.46423	-5.07523
p-values		0.0055	0.0465	0.9708	0.5968	0.8781	0.0054	0.0089	0.0179	0.0158	0.0011

Συγκεντρωτικά, με βάση τις τιμές p (Πίνακας 4-25), οι σημαντικοί παράγοντες για την ανάκτηση κάθε μετάλλου είναι οι εξής:

- Mo : σημαντικός παράγοντας το C, δηλαδή η συγκέντρωση H_2O_2
- Cu : σημαντικός παράγοντας το C, δηλαδή η συγκέντρωση H_2O_2
- Fe : σημαντικός παράγοντας το B, δηλαδή η αναλογία στερεού/υγρού (S/L ratio)
- Ni : σημαντικοί παράγοντες τα A και B, δηλαδή η συγκέντρωση H_2SO_4 και η αναλογία στερεού/υγρού (S/L ratio) αντίστοιχα.

5 Συμπεράσματα και προοπτικές μελλοντικής έρευνας

Τα κύρια συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα ακόλουθα:

- Η ανάκτηση χρήσιμων στοιχείων από Φ/Β τέλους κύκλου ζωής είναι εφικτή με υδρομεταλλουργικές διεργασίες στις συνθήκες που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.
- Η μεθοδολογία του παραγοντικού σχεδιασμού απέδωσε για το κάθε μέταλλο ενδιαφέροντος μια μαθηματική έκφραση για τη μοντελοποίηση της ανάκτησής του συναρτήσει των παραγόντων που μελετήθηκαν.

Για την περίπτωση του Mo:

- Τα πειραματικά αποτελέσματα και η στατιστική ανάλυση αυτών έδειξαν ότι η σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει θετικά την εκχύλιση του Mo είναι η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 . Η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 έχει μικρή θετική επίδραση, ενώ η αύξηση της αναλογίας στερεού-υγρού επηρεάζει αρνητικά την εκχυλισιμότητα του Mo.
- Συγκεκριμένα, απουσία H_2O_2 και για αναλογία στερεού-υγρού 25 g/100 mL (δοκιμές 9, 12), η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 από 1 M (δοκιμή 9) σε 3 M (δοκιμή 12) αύξησε το ποσοστό εκχύλισης του Mo από 41,6% σε 50,6%.
- Για σταθερή συγκέντρωση H_2SO_4 3 M και απουσία H_2O_2 (δοκιμές 12, 13), η μείωση της αναλογίας στερεού-υγρού από 25 g/100 mL (δοκιμή 12) σε 5 g/100 mL (δοκιμή 13) οδήγησε σε αύξηση της εκχυλισιμότητας του Mo από 50,6% (δοκιμή 12) σε 66,8% (δοκιμή 13).
- Για σταθερή συγκέντρωση H_2SO_4 1 M και σταθερή αναλογία στερεού-υγρού 25 g/100 mL (δοκιμές 7, 9), η προσθήκη H_2O_2 σε συγκέντρωση 2,5 M, αύξησε δραστικά την απόδοση της εκχύλισης του Mo από 41,6% (δοκιμή 9) σε 100% (δοκιμή 7).
- Με εφαρμογή του μαθηματικού μοντέλου για την εκχύλιση του Mo, προβλέπεται ότι, σε συγκέντρωση H_2SO_4 1 M και σε αναλογία στερεού-υγρού 25 g/100 mL, θα επιτυγχάνονταν απόδοση 100% στην εκχύλιση του Mo, ακόμη και αν η συγκέντρωση του H_2O_2 ήταν 1,75 M (σε σχέση με τη συγκέντρωση 2,5 M που εφαρμόστηκε πειραματικά). Αυτό δείχνει τη χρησιμότητα του μοντέλου ως εργαλείου σχεδιασμού διεργασιών μέγιστης απόδοσης με εξοικονόμηση πόρων.

Για την περίπτωση του Cu:

- Τα πειραματικά αποτελέσματα και η στατιστική ανάλυση αυτών έδειξαν ότι η σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει θετικά την εκχύλιση του Cu είναι η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 . Η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 επιδρά αρνητικά, ενώ η αύξηση της αναλογίας στερεού-υγρού έχει οριακή θετική επίδραση στην εκχυλισιμότητα του Cu.
- Συγκεκριμένα για τον Cu, για αναλογία στερεού-υγρού 25 g/100 mL και σταθερή συγκέντρωση H_2SO_4 3 M (δοκιμές 12, 16), η προσθήκη H_2O_2 (δοκιμή 16) αύξησε το ποσοστό εκχύλισης του Cu από 52,9% (δοκιμή 12) σε 92,9% (δοκιμή 16).

- Απουσία H_2O_2 και για σταθερή αναλογία στερεού-υγρού 5 g/100 mL (δοκιμές 1, 13), η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 από 1 M (δοκιμή 1) σε 3 M (δοκιμή 13), είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του ποσοστού εκχύλισης του Cu από 88,1% (δοκιμή 1) σε 28,6% (δοκιμή 13). Το αποτέλεσμα αυτό ενδέχεται να οφείλεται στην καταβύθιση CuS , με αποτέλεσμα την παθητικοποίηση της επιφάνειας των σωματιδίων.

Για την περίπτωση του Fe:

- Τα πειραματικά αποτελέσματα και η στατιστική ανάλυση αυτών έδειξαν ότι η σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει θετικά την εκχύλιση του Fe είναι η αύξηση της αναλογίας στερεού-υγρού. Η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 έχει οριακή αρνητική επίδραση, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 δείχνει να έχει χαμηλή αρνητική επίδραση στην εκχυλισιμότητα του Fe.
- Ενώ συνήθως η παρουσία του H_2O_2 ευνοεί την εκχυλισιμότητα των μετάλλων, στην περίπτωση του Fe παρατηρείται χαμηλή αρνητική επίδραση, εξαιτίας του ενδεχόμενου σχηματισμού δυσδιάλυτων φάσεων των οξειδωμένων μορφών του Fe. Η υπόθεση αυτή θα πρέπει να επιβεβαιωθεί με περαιτέρω πειραματικές δοκιμές και χαρακτηρισμούς των στερεών υπολειμμάτων των εκχυλίσεων.

Για την περίπτωση του Ni:

- Τα πειραματικά αποτελέσματα και η στατιστική ανάλυση αυτών έδειξαν ότι η παράμετρος που επηρεάζει θετικά την εκχύλιση του Ni είναι η αύξηση της αναλογίας στερεού-υγρού. Η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 έχει μικρή αρνητική επίδραση ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 δείχνει να μην επηρεάζει την εκχυλισιμότητα του Ni.
- Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι, υπό τις συνθήκες εύρους μεταβολής των παραγόντων, το Ni εκχυλίζεται σε συγκριτικά χαμηλότερα ποσοστά σε σχέση με τα άλλα μέταλλα, της τάξης του 27,3%-51,7%.

Για την περίπτωση του Zn:

- Παρατηρείται ότι υπό το εύρος μεταβολής των συνθηκών των παραγόντων, ο Zn εκχυλίζεται ποσοτικά σε όλες τις δοκιμές, για αυτό και εξαιρέθηκε από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

- Σε μελλοντική έρευνα, προκειμένου να επιβεβαιωθούν τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, θα ήταν σκόπιμο να γίνουν συστηματικότερες δοκιμές. Ενδεικτικά, προτείνεται η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας στερεού δείγματος προς εκχύλιση προκειμένου να αντισταθμιστεί η ανομοιογένεια της πρώτης ύλης και η επανάληψη των δοκιμών για τη στατιστικά ασφαλέστερη εκτίμηση των αποτελεσμάτων.
- Με βάση τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας, μπορούν να σχεδιαστούν μελλοντικές δοκιμές με προσαρμοσμένα εύρη μεταβολής των τριών παραγόντων που μελετήθηκαν. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση του H_2O_2 μπορεί να περιοριστεί κάτω από τα 2 M, ενώ η αναλογία στερεού-υγρού θα είχε ενδιαφέρον να μελετηθεί σε υψηλότερα επίπεδα.
- Πέραν των τριών παραγόντων που μελετήθηκαν, θα είχε ενδιαφέρον να διερευνηθεί η επίδραση του χρόνου επαφής του στερεού με το εκχυλιστικό μέσο, η θερμοκρασία και η ταχύτητα ανάδευσης. Επίσης, θα είχε ενδιαφέρον να μελετηθεί υπό τις ίδιες συνθήκες η εκχυλισσιμότητα των μετάλλων παρουσία άλλου εκχυλιστικού μέσου/οξειδωτικού παράγοντα (π.χ. HCl , HNO_3 κ.λπ.).
- Τέλος, στη συνέχεια της παρούσας έρευνας, θα ήταν σκόπιμο να διερευνηθεί η ανάκτηση του Mo από το διάλυμα εκχύλισης, στην δυνατόν καθαρότερη και εκμεταλλεύσιμη μορφή του.

Βιβλιογραφία

- Anais Gouabault, Pol, A.v.d., Clarke, B., Laan, B.v.d., Cas, C., Apostel, C., Scholz, C., Christopher Tolle, Morin, C., Ariolli, D., Moser, D., Steeman, D., Oviedo, G., Hanna Dittmar, Tsanakas, I., Clyncke, J., Jehee, J.-W., Gjaltema, J., Blades, K. & Rodrigues, L. (2024). End of Life Management Best Practice Guidelines. 56 pp. Retrieved from <https://www.solarpowereurope.org/insights/thematic-reports/end-of-life-management-best-practice-guidelines-version-1-0>
- Bagnall, D.M. & Boreland, M. (2008). Photovoltaic technologies. *Energy Policy* 36(12): 4390-4396.
- Bošnjaković, M., Galović, M., Kuprešak, J. & Bošnjaković, T. (2023). The End of Life of PV Systems: Is Europe Ready for It? *Sustainability* 15(23): 16466.
- Britannica (2024a). Paris Agreement. in: Editors, T. (Ed.) *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/topic/Paris-Agreement-2015>
- Britannica (2024b). Kyoto Protocol. in: Editors, T. (Ed.) *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/event/Kyoto-Protocol>
- Chadwick, M. (2021). What is the Paris climate agreement and why does it matter? (doi).
- Chatzipanagi, A., Jaeger-Waldau, A., Langavant, C.C.d., Letout, S., Latunussa, C., Mountraki, A., Georgakaki, A., Ince, E., Kuokannen, A. & Shtjefni, D. (2022). Clean Energy Technology Observatory: Photovoltaics in the European Union – 2022 Status Report on Technology Development, Trends, Value Chains and Markets. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 89 pp. Retrieved from
- A Brief History of Solar Panels. Smithsonian Magazine. Retrieved from <https://www.smithsonianmag.com/sponsored/brief-history-solar-panels-180972006/>,
- Diagnostics Report. Stat-Ease, Inc. Retrieved from <https://www.statease.com/docs/v23.1/contents/analysis/diagnostics/diagnostics-report/#diagnostics-report>, September 2024.
- Divya, A., Adish, T., Kaustubh, P. & Zade, P.S. (2023). Review on recycling of solar modules/panels. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 253: 112151.
- DoE. The History of Solar. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy: U.S. Department of Energy, 12 pp. Retrieved from https://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/solar_timeline.pdf
- Fell, H.-J. (2012). Global cooling : strategies for climate protection. Leiden, Netherlands ; New York: CRC Press/Balkema.
- From Rio to Paris, a history of climate change summits. France 24. Retrieved from <https://www.france24.com/en/20151130-timeline-climate-change-negotiations-kyoto-copenhagen-cop21>, September 2024.
- Grohol, M. & Veeh, C. (2023). Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Final Report. in: Ed.)^(series Eds.) & Ed.)^(vol. Brussels: DG GROW, European Commission, pp. 160.
- Harris, J.M. & Roach, B., Environmental and natural resource economics : a contemporary approach, in, Routledge,, New York, NY, 2022, pp. 1 online resource (xi, 704 pages).
- Henckens, M.L.C.M., Driessen, P.P.J. & Worrell, E. (2018). Molybdenum resources: Their depletion and safeguarding for future generations. *Resources, Conservation and Recycling* 134: 61-69.
- Hinrichs-Rahlwes, R. (2013). Sustainable energy policies for Europe : towards 100% renewable energy. Leiden, The Netherlands: CRC Press/Balkema.
- Kastanaki, E. & Giannis, A. (2022). Energy decarbonisation in the European Union: Assessment of photovoltaic waste recycling potential. *Renewable Energy* 192: 1-13.
- Keller, J., Kiselman, K., Donzel-Gargand, O., Martin, N.M., Babucci, M., Lundberg, O., Wallin, E., Stolt, L. & Edoff, M. (2024). High-concentration silver alloying and steep back-contact

- gallium grading enabling copper indium gallium selenide solar cell with 23.6% efficiency. *Nature Energy*.
- Masters, G.M. (2013). Renewable and efficient electric power systems, Second edition. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Messenger, R.A. & Abtahi, A. (2017). Photovoltaic systems engineering, Fourth edition. ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, an informa business.
- Microwave Digestion. Anton Paar GmbH. Retrieved from <https://wiki.anton-paar.com/en/microwave-digestion/>, September 2024.
- Ong, K.H., Agileswari, R., Maniscalco, B., Arnou, P., Kumar, C.C., Bowers, J.W. & Marsadek, M.B. (2018). Review on Substrate and Molybdenum Back Contact in CIGS Thin Film Solar Cell. *International Journal of Photoenergy* 2018: 1-14.
- Ritchie, H. & Rosado, P. (2024). Which countries have the critical minerals needed for the energy transition?, Our World In Data: <https://ourworldindata.org/countries-critical-minerals-needed-energy-transition#article-citation>. pp.
- Schmela, M., Arruebo, A., Gorremans, J., Pénuizic, L.L., Lits, C. & Rossi, R. (2024). Global Market Outlook for Solar Power 2024-2028. SolarPower Europe: Retrieved from
- Shields, J. & Starck, H.C. (2013). Molybdenum in Power Generation-Thin Film Photovoltaic Solar Panels. International Molybdenum Association, 4 pp. Retrieved from www.imoa.info
- Sutherland, B.R. (2020). Solar Materials Find Their Band Gap. *Joule* 4(5): 984-985.
- Photos: The Growth of Solar-Power Stations by Alan Taylor. The Atlantic. Retrieved from <https://www.theatlantic.com/photo/2023/11/photos-solar-power-stations/676114/>, September 2024.
- 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(1): 51.
- 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(9): 4027-4041.
- Variance Inflation Factor (VIF). Investopedia. Retrieved from <https://www.investopedia.com/terms/v/variance-inflation-factor.asp>, September 2024.
- Ασημακόπουλος, Δ., Αραμπατζής, Γ., Αγγελής-Δημάκης, Α., Καρταλίδης, Α. & Τσιλιγκιρίδης, Γ. (2023). *Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, Β' Έκδοση* ed. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις σοφία.
- Ζωγράφος, Κ. & Τσαϊρίδης, Χ. (2024). Στατιστική και Στοιχα Πιθανοτήτων– Εισαγωγική προσέγγιση στη θεωρία και στις εφαρμογές. *Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις*.
- Λιοδάκης, Σ. (2021). Οπτικές τεχνικές ανάλυσης. in: *Αναλυτική Χημεία - Θέματα και Προβλήματα*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- Μάχου, Α. (2022). Ανάκτηση ινδίου και γαλλίου από απόβλητα φωτοβολταϊκών κυττάρων δεύτερης γενιάς με υδρομεταλλουργική διεργασία, Αθήνα: Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 90 pp.
- Πετρίδης, Δ. (2015). Ανάλυση Πολυμεταβλητών Τεχνικών, Εφαρμογές Περιπτώσεων. Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.