

Τ.Ε.Ι ΠΕΙΡΑΙΑ

Σ.Τ.Εφ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΓΓΡΑΣΙΑ :

# ΑΝΚΥΚΛΩΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΕΠΟΠΤΕΥΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ  
ΣΙΝΙΟΡΟΣ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ : ΑΠΟΣΤΟΛΟΥ ΓΙΑΝΝΗΣ

Α.Μ. : 36709



## Πίνακας περιεχομένων

<b>1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>5</b>
<b>2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>5</b>
2.1. ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ, ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΕ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ.....	5
2.2. ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ.....	13
2.2.1. Τα " Ενεργειακά Μέταλλα " .....	15
2.2.2. Τιμές σπάνιων γαιών.....	19
<b>2.3. ΔΕΙΚΤΕΣ ΓΙΑ ΟΡΘΗ ΚΑΙ ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ</b> .....	<b>22</b>
<b>3. ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ</b> .....	<b>22</b>
3.1. ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΓΕΝΝΗΤΡΙΕΣ.....	23
3.2. ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΣΥΣΤΟΙΧΙΕΣ.....	23
3.3. ΔΟΜΗ.....	24
3.4. ΗΛΙΟΣΤΑΤΕΣ.....	24
3.5. ΚΑΛΩΔΙΩΣΗ.....	25
3.6. ΣΥΝΔΕΣΗ Η ΑΔΙΑΣΤΑΥΡΩΤΑ ΚΟΥΤΙΑ . .....	25
3.7. ΡΥΘΜΙΣΤΕΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ.....	25
3.8. ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΙΣ.....	25
3.9. ΦΟΡΤΙΣΤΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ.....	27
<b>4. ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΠΑΝΕΛ</b> .....	<b>28</b>
4.1. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ.....	28
I. ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΥΡΙΤΙΟ.....	29
• <i>Ενιαίου κρυσταλλικού πυριτίου (sc-Si):</i> .....	29
• <i>Πολλαπλό κρυσταλλικό πυρίτιο (mc-Si):</i> .....	30
• <i>Κορδέλα φύλλου πυριτίου (Πολυκρυσταλλίνη):</i> .....	30
II. THIN-FILM ΚΥΨΕΛΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥΣ.....	30
• <i>Αμορφο πυρίτιο (a-Si):</i> .....	31
• <i>CdTe/ CIS Thin film:</i> .....	32
4.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΠΑΝΕΛ.....	35
4.3. ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ .....	38
4.3.1. <i>Deutsche Solar</i> .....	38
4.3.2. <i>Ανακύκλωση CdTe φωτοβολταϊκών:</i> .....	42
4.3.3. <i>Μέθοδος της RESOLVED</i> .....	46
4.3.3.1. <i>Ανακύκλωση ολόκληρων ενοτήτων ή υπό-ενοτήτων</i> .....	48
4.3.3.2. <i>Ανακύκλωση όλων των ενοτήτων συμπεριλαμβανομένων και των θραυσμένων</i> .....	49
4.3.4. <i>Ανάλυση της διαδικασίας</i> .....	52
4.4. ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ .....	55
4.5. <u>Υδρομεταλλουργικές διεργασίες:</u> .....	56

<b>5. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>61</b>
5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	61
5.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ PCB.....	63
5.2.1. Μηχανική-φυσική ανακύκλωση.....	64
5.2.2. Χημική ανακύκλωση.....	75
5.3. Διάφορες προεπιλεγμένες μέθοδοι επεξεργασίας των PCB απόβλητων.....	80
<b>6. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΤΟΥ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>84</b>
6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	84
➤ Συσσωρευτές μολύβδου (Pb).....	84
➤ Μπαταρίες Μολύβδου-αντιμονίου.....	85
➤ Μπαταρίες Μολύβδου-ασβεστίου.....	85
➤ Πηκτωμένες μπαταρίες.....	86
6.2. ΔΟΜΗ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ.....	86
6.3. ΒΗΜΑΤΑ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ.....	87
6.3.1. Θραύση της μπαταρίας.....	88
6.3.2. Μείωση μολύβδου.....	92
6.3.3. Διύλιση Μόλυβδου.....	98
<b>7. ΒΑΣΕΙΣ ΣΤΗΡΙΞΗΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ.....</b>	<b>101</b>
7.1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΤΗΡΙΓΜΑΤΩΝ.....	101
<b>8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>103</b>
8.1. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	103
8.1.1. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ.....	103
8.2. ΟΡΙΣΜΟΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ.....	105
8.3. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	108
8.4. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	110
<b>9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>111</b>

### **Ευχαριστίες**

**Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου στο Α.Τ.Ε.Ι Πειραιά κ. Παναγιώτη Σινιόρο για τις πολύτιμες γνώσεις που μου πρόσφερε και τις συμβουλές του ώστε να ολοκληρωθεί η εκπόνηση αυτής της πτυχιακής εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την ψυχολογική υποστήριξη και ενθάρρυνση που μου πρόσφερε.**

## 1. Περίληψη

Τα Φωτοβολταϊκά (PV) είναι μία από τις πλέον υποσχόμενες τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Τα τελευταία χρόνια, η ετήσια παραγωγή των φωτοβολταϊκών μονάδων έχει αυξηθεί σταθερά φθάνοντας την συνολική χωρητικότητα των 3400 MWp εγκατεστημένης ισχύος εντός της ΕΕ για το 2006. Η Φωτοβολταϊκή (PV), τεχνολογία βρίσκεται σε μία μετάβαση σε μια νέα γενιά αποδοτικών, χαμηλού κόστους προϊόντων που βασίζονται σε λεπτές μεμβράνες φωτοδραστικών υλικών. Η φωτοβολταϊκή τεχνολογία έχει σαφή περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα έναντι των ανταγωνιστικών τεχνολογιών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και η βιομηχανία των φωτοβολταϊκών ακολουθεί μια ενεργητική προσέγγιση του κύκλου ζωής για την πρόληψη μελλοντικών περιβαλλοντικών ζημιών και την διατήρηση των πλεονεκτημάτων αυτών. Ένα ζήτημα με πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι ο παροπλισμός των ηλιακών κυψελών στο τέλος της ωφέλιμης ζωής τους, μια βιώσιμη απάντηση είναι η ανακύκλωση τους, όταν δεν είναι πλέον χρήσιμα. Αυτή η πτυχιακή εργασία παρουσιάζει τις μεθόδους ανακύκλωσης των ηλιακών κυψελών καθώς και όλων των υποσυστημάτων- εξαρτημάτων που αποτελούν ένα φωτοβολταϊκό σύστημα, με βάση την τρέχουσα υποδομή συλλογής / ανακύκλωσης και σχετικά με τις τρέχουσες και τις αναδυόμενες τεχνολογίες ανακύκλωσης. Η τεχνολογία υπάρχει ήδη για την ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών μονάδων και τα κόστη που συνδέεται με την ανακύκλωση δεν είναι υπερβολικά.

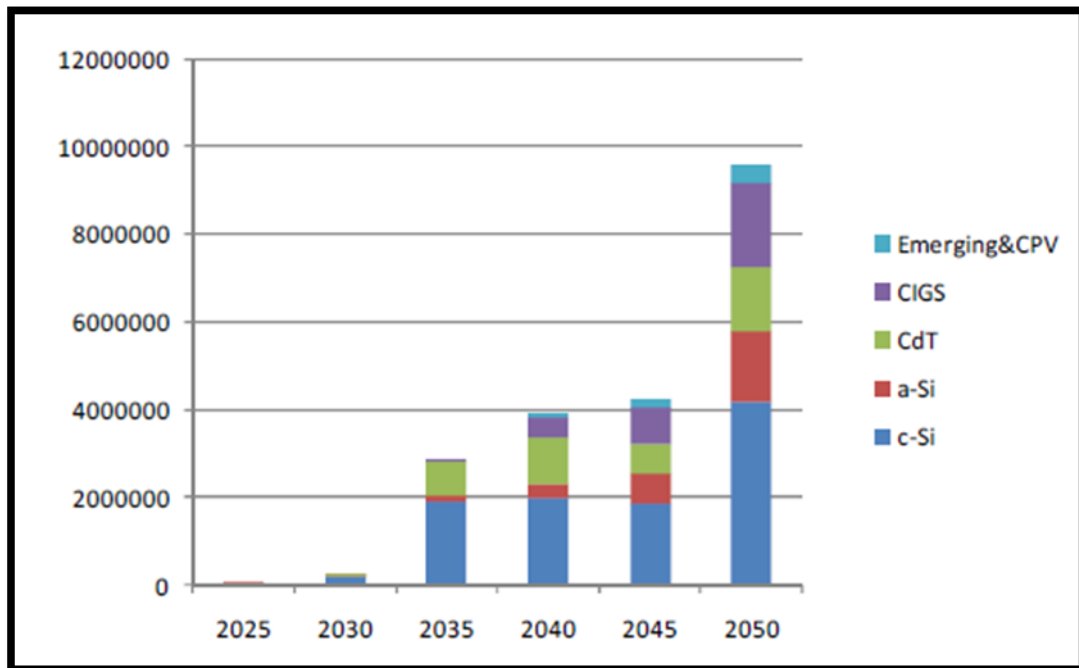
## 2. Εισαγωγή

### 2.1. **Φωτοβολταϊκή τεχνολογία, απόβλητα και απαιτήσεις σε πρώτες ύλες**

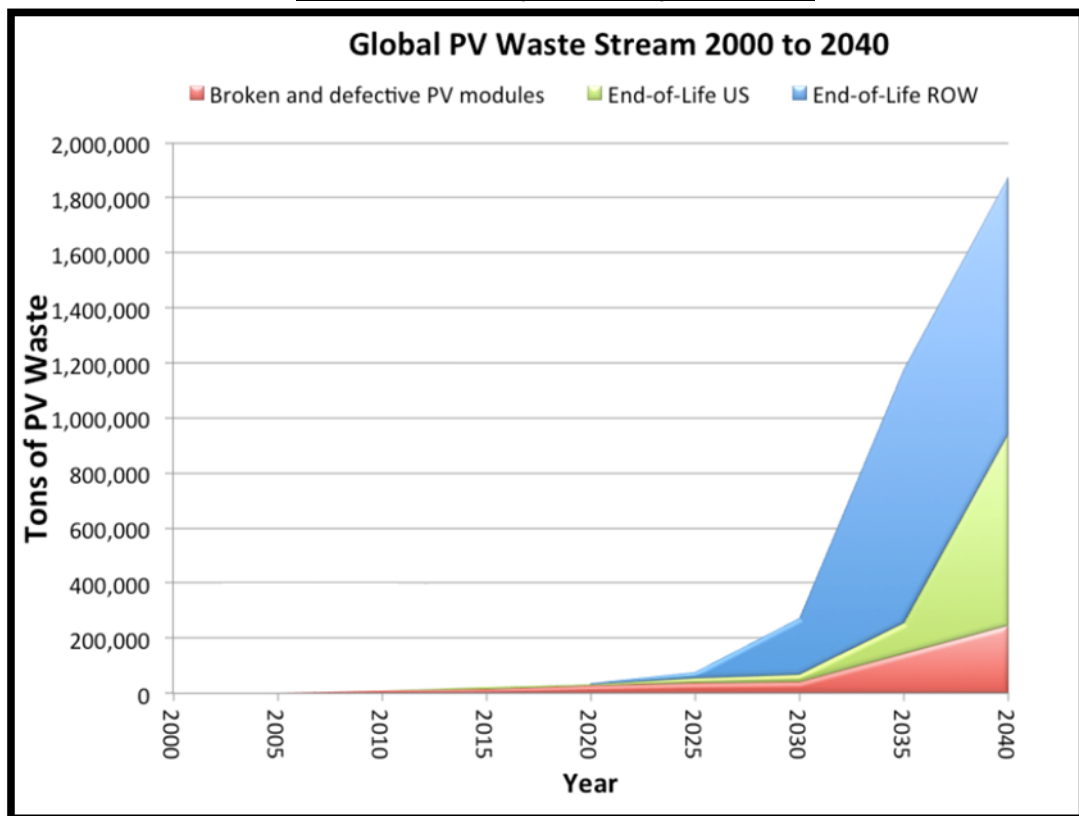
Η φωτοβολταϊκή (PV) ενέργεια είναι μια ανανεώσιμη, ευέλικτη τεχνολογία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σχεδόν οτιδήποτε απαιτεί ηλεκτρική ενέργεια, από μικρές, απομακρυσμένες εφαρμογές, σε μεγάλους κεντρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Κατά τα τελευταία 20 έτη, η έρευνα και η ανάπτυξη έχει προχωρήσει, τα φωτοβολταϊκά έχουν εξελιχτεί από μια δαπανηρή διαστημική τεχνολογία σε μια προσιτή παγκόσμια ενεργειακή τεχνολογία. Μια νέα γενιά χαμηλού κόστους προϊόντα που βασίζονται σε λεπτά υμένα φωτοδραστικών υλικών (π.χ., άμορφου πυριτίου, χαλκού ινδίου δισεληνίδιο (CIS), τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) και την ταινία κρυσταλλικού πυριτίου) εναποτίθεται σε φθηνά υποστρώματα, αυξάνοντας τις προοπτικές της ταχείας εμπορευματοποίησης. Μια μελέτη της αγοράς από την Utility

Photovoltaic Group εκτίμησε τις δυνατότητες ανάπτυξης της εγχώριας αγοράς για τα Φωτοβολταϊκά των 9000MW στην τάξη της τιμής του συστήματος των \$ 3 / W (NREL, 1996). Μια μεγάλης κλίμακας διείσδυση στην αγορά από τα Φωτοβολταϊκά θα δώσει μεγάλα περιβαλλοντικά οφέλη. Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών συστημάτων δεν παράγει κανένα θόρυβο, τοξικά αέρια, ούτε «αέρια του θερμοκηπίου». Η φωτοβολταϊκή ενέργεια, όχι μόνο μπορεί να βοηθήσει να καλύψει την αυξανόμενη παγκόσμια ζήτηση για ηλεκτρική ενέργεια, αλλά μπορεί να το κάνει χωρίς να επιβαρυνθεί με το υψηλό περιβαλλοντικό κόστος της καύσης ορυκτών καυσίμων. Σε σχέση με την καύση του άνθρακα, κάθε γιγαβάτ ανά ώρα της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από τα φωτοβολταϊκά θα αποτρέψει την εκπομπή έως και 10 τόνων διοξειδίου του θείου, 4 τόνων των οξειδίων του αζώτου, 0,7 τόνων σωματιδίων (συμπεριλαμβανομένων των 1 kg Cd και 120 κιλά As), και μέχρι 1000 τόνους διοξειδίου του άνθρακα. Οι ΦΒ μονάδες αναμένεται να έχουν μία διάρκεια ζωής περίπου 30 έτη, και στη συνέχεια, θα πρέπει να παροπλιστούν και να απορριφθούν ή να επαναχρησιμοποιηθούν με κάποιον τρόπο. Υπάρχει μια ανησυχία για την τοποθέτησή τους σε δημοτικούς χώρους υγειονομικής ταφής (X.Y.T.A), διότι ενδέχεται να περιέχουν μικρές ποσότητες των νομοθετικά κατοχυρωμένων υλικών (π.χ., Cd, Pb και Se). Περιβαλλοντικοί κανονισμοί μπορούν να καθορίσουν το κόστος και την πολυπλοκότητα της επεξεργασίας στο τέλος της ζωής τους για τις φωτοβολταϊκές μονάδες. Αν είχαν χαρακτηριστεί ως «επικίνδυνα υλικά», οι ειδικές απαιτήσεις για το χειρισμό των υλικών, τη διάθεση, την τήρηση αρχείων και την υποβολή εκθέσεων θα κλιμακώσουν το κόστος του παροπλισμού των μονάδων. Η ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών συστημάτων στο τέλος της ωφέλιμης ζωής τους, προσθέτει τα περιβαλλοντικά οφέλη και μπορεί να ενισχύσει περαιτέρω τη στήριξη της αγοράς. Επίσης η ανακύκλωση απαντά στις ανησυχίες του κοινού σχετικά με τα επικίνδυνα υλικά στις φωτοβολταϊκές μονάδες που μπορούν να δημιουργήσουν εμπόδια στην διείσδυση στην αγορά.

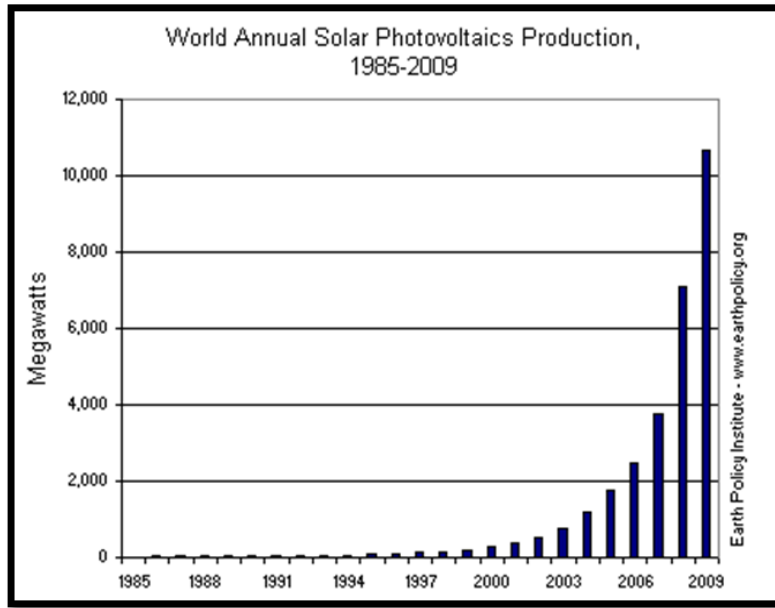
Καθώς η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών αναπτύσσεται και γίνεται πιο οικονομική, παρατηρείται όλο και μεγαλύτερη εφαρμογή της δημιουργώντας τα εξής 2 προβλήματα : 1) όλο και ταχύτερη αυξανόμενη ζήτηση σε πρώτες ύλες, 2) μεγαλύτερο όγκο απορριμμάτων ( που όμως λόγω της διάρκειας ζωής των φωτοβολταϊκών θα παρουσιαστεί μετά από 30 χρόνια από την τοποθέτησή τους)



Σχήμα.1 :Φωτοβολταϊκά ηλεκτρονικά απόβλητα που παράγονται από την τεχνολογία κάθε χρόνο στην ΕΕ των 27 (σε τόνους) (BIO Intelligence Service)

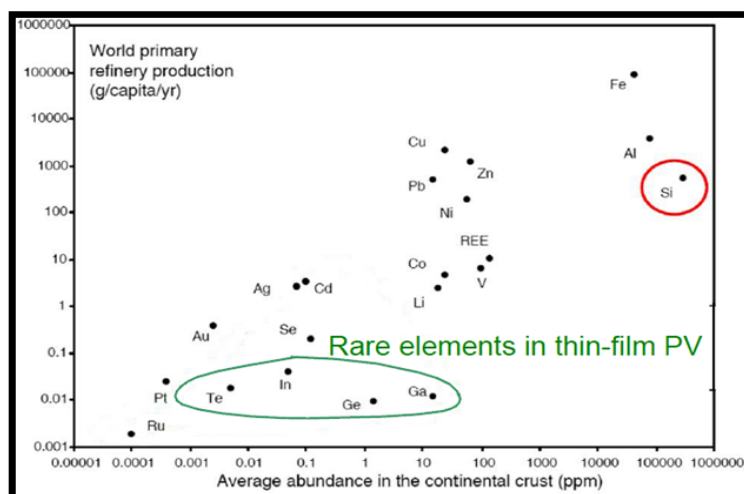


Σχήμα 2: Παγκόσμια ροή φωτοβολταϊκών αποβλήτων 2000-2040(Just and Sustainable PV Recycling, Dustin Mulvaney, Ph.D. University of California)



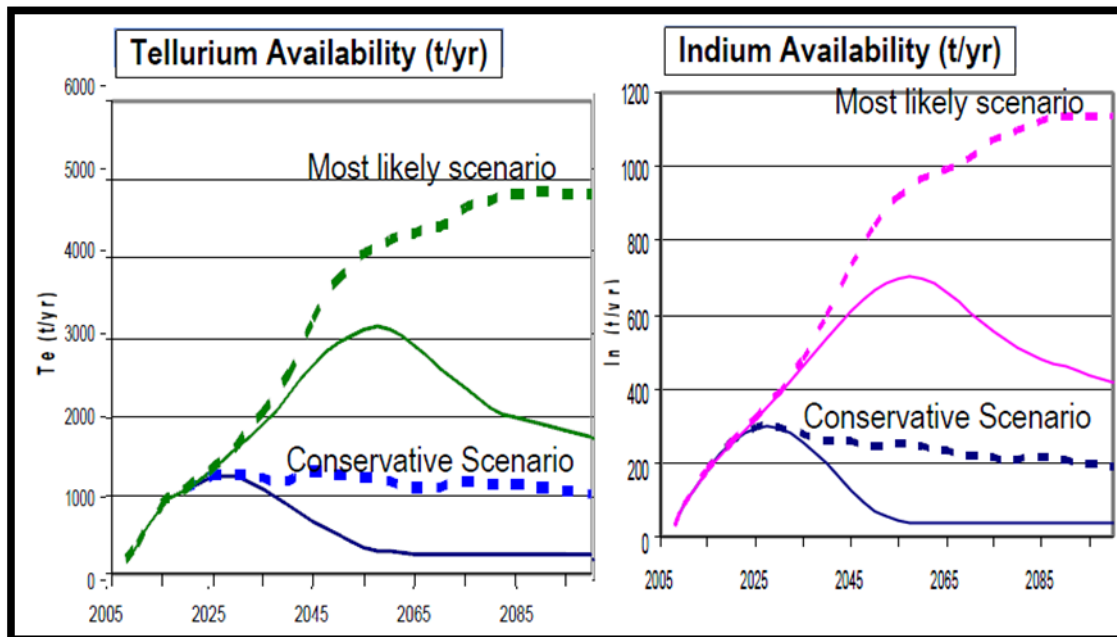
Σχήμα.3 Παγκόσμια ετήσια παραγωγή ηλιακών φωτοβολταϊκών 1985-2009( EPI from Worldwatch, Prometheus Institute, Greentech media)

Όπως γίνεται κατανοητό από τα προηγούμενα σχήματα καθώς η παράγωγη των φωτοβολταϊκών έχει αυξηθεί κατακόρυφα , έτσι έχει αυξηθεί από την αγορά η ζήτηση για τις πρώτες ύλες . Έχοντας σαν αποτέλεσμα την περεταίρω ανάγκη για εξόρυξη των υλών αυτών και μεγαλύτερη περιβαλλοντική επιβάρυνση . Μερικές από τις πρώτες ύλες για την κατασκευή των φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι : πυρίτιο , χαλαζίας, αλουμίνιο(Al), κάδμιο (Cd), Τελλούριο (Te), χαλκός (Cu), ίνδιο (In), Σελήνιο (Se), Ψευδάργυρος (Zn), γερμάνιο (Ge), γάλλιο (Ga), Μολυβδαίνιο (Mo), Νικέλιο (Ni), χρυσός (Au), αρσενικό (As), ασήμι (Ag), μόλυβδος (Pb).



Σχήμα.4 Σπανιότητα μετάλλων ημιαγωγών (Photovoltaic's Recycling and Sustainability ,Vasilis Ethenakis)





Σχήμα.5 Διαθεσιμότητα τελλουρίου και ίνδιου για ΦΒ. Πρωτογενείς πηγές και υλικά από την ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων φωτοβολταϊκών μονάδων( Fthenakis, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, in press)

Σαν αποτέλεσμα της αυξημένης ζήτησης των πολυτίμων αυτών μετάλλων για την παραγωγή φωτοβολταϊκών μονάδων. Είναι η αύξηση της εμπορικής τους αξίας.

Κατά τα τελευταία δύο χρόνια, ο κόσμος έχει αφυπνιστεί για το ζήτημα της ελλιπούς προσφοράς και της υψηλής εξάρτησης μας από ορισμένα μέταλλα. Αυτή τη φορά, στο επίκεντρο είναι οι σπάνιες γαίες, μια ομάδα 17 στοιχείων (με ατομικό αριθμό 21, 39 και 57-71), που είναι ζωτικής σημασίας για τις προηγμένες τεχνολογίες, όπως οι υπεραγωγοί, μαγνήτες υψηλής απόδοσης, λέιζερ, καταλύτες, τα πυρηνικά εργοστάσια, φθορίζοντες φώσφοροι, x-ray τεχνολογίες κλπ. (Öko Institute, 2011).

Πολυάριθμα ανησυχητικά άρθρα σχετικά με την λεγόμενη «κρίση των σπάνιων γαιών» άρχισαν να εμφανίζονται και οι τιμές των σπάνιων γαιών άρχισαν να αυξάνονται και απότομα όταν η Κίνα - η νούμερο ένα εξαγωγέας και παραγωγός σπάνιων γαιών με το 97% της παγκόσμιας παραγωγής (USGS, 2010) άρχισε να μειώνει τις εξαγωγές της το 2008 (Moran, 2010? Scott & Freedman, 2011. Öko Institute, 2011) από τότε, πολλές εκθέσεις έχουν γραφτεί από γεωλογικά ινστιτούτα, κυβερνήσεις και διεθνείς οργανισμούς, προκειμένου να εκτιμηθεί η μελλοντική προμήθεια κρίσιμων πρώτων υλών (όχι μόνο σπάνιες γαίες), οι κυβερνήσεις και οι εταιρείες καλούνται πλέον να ανταποκριθούν ώστε να αναπτύξουν συστήματα ανακύκλωσης προκειμένου να μειωθεί η

εξάρτησή τους από τους άλλους και να διασφαλιστούν τα μελλοντικά αποθέματα τους για αυτά τα μέταλλα.

Το αλουμίνιο και το γυαλί συνθέτουν την πλειονότητα του υλικού για τα φωτοβολταϊκά πάνελ, υποδεικνύοντας ότι η απώλεια των δυνητικά επαναχρησιμοποιήσιμων πόρων παρουσιάζεται σε όλους τους τύπους των φωτοβολταϊκών πάνελ. Για παράδειγμα, τα κρυσταλλικού πυριτίου φωτοβολταϊκά πάνελ (1ης γενιάς), αποτελούνται 74,16% από γυαλί και ένα άλλο 10,30% αποτελείται από το πλαίσιο, που είναι κατά κύριο λόγο από αλουμίνιο.

Εκφράζονται σε βάρος, αυτό αντιπροσωπεύει 16,6 kg από γυαλί και 2,3 κιλά αλουμινίου ανά πάνελ (συνολικό βάρος 22kg), το οποίο θα μπορούσε δυνητικά να ανακυκλώνεται σε ένα μέσο c-Si φωτοβολταϊκό πάνελ. Ένα πρότυπο μοντέλο CIS (2ης γενιάς) περιέχει έως και 84% γυαλί και 12% αλουμίνιο, που αντιπροσωπεύει περίπου 8 έως 9 κιλά γυαλιού και 1,4 κιλά αλουμινίου ανά πάνελ (συνολικό βάρος 11,7 kg), τα οποία θα μπορούσαν ενδεχομένως εξίσου να ανακυκλώνονται. Η τιμή αγοράς του γυαλιού έχει παραμείνει σχετικά σταθερή κατά την περίοδο 2000-2009, στην τιμή των 50 ευρώ ανά τόνο περίπου. Τον Φεβρουάριο του 2011, η τιμή της αγοράς του αλουμινίου είναι περίπου στα 1200 ευρώ ανά τόνο. Μια μελέτη που ολοκλήρωσε η FORWAST project, η οποία αξιολόγησε τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των διαφόρων ρευμάτων αποβλήτων και τις επιλογές επεξεργασίας, αναφέρει ότι η ανακύκλωση του αλουμινίου και των απορριμμάτων του γυαλιού, έχουν μία από τις μεγαλύτερες δυνατότητες για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των αποβλήτων

Σπάνια μέταλλα	Τιμή ανά κιλό (€)	Τύποι φωτοβολταϊκών πάνελ στα οποία παρουσιάζονται
<b>ασήμι (Ag)</b>	650	κρυσταλλικό πυρίτιο
<b>ίνδιο (In)</b>	442	άμορφο πυρίτιο, CIS, CIGS
<b>γάλλιο (Ga)</b>	515	CIGS, CPV και αναδυόμενες τεχνολογίες
<b>γερμάνιο (Ge)</b>	957	άμορφο πυρίτιο, CPV και αναδυόμενες τεχνολογίες

Πίνακας 1. Σπάνια μέταλλα σε ΦΒ πάνελ πληροφορίες για την τιμή αγοράς (Φεβρουάριος 2011)

Με την πάροδο του χρόνου, το κόστος της απώλειας των συμβατικών πόρων και μετάλλων που βρίσκονται σε φωτοβολταϊκά πάνελ θα μπορούσε αυξηθεί περαιτέρω, λόγω της αύξησης των τιμών των πόρων. Οι μελλοντικές διακυμάνσεις των τιμών της αγοράς για το αλουμίνιο, το γυαλί και τα σπάνια μέταλλα εξαρτάται από το επίπεδο της εξάντλησης των φυσικών

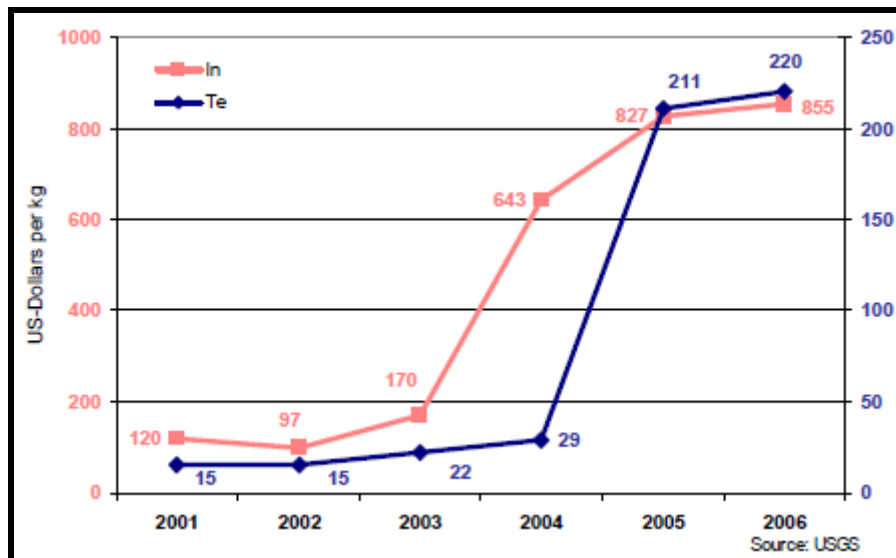
αποθεμάτων, την μελλοντική ζήτηση και την διαθεσιμότητα των τεχνολογιών ανακύκλωσης για την παροχή επαναχρησιμοποιημένων υλικών. Με βάση τις τιμές της αγοράς από τον Φεβρουάριο του 2011, η απώλεια των συμβατικών και σπάνιων πόρων θα μπορούσε να οδηγήσει σε οικονομική απώλεια έως και 146€/ πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου για φωτοβολταϊκά και 123€/ πάνελ για φωτοβολταϊκά λεπτού φιλμ, που αντιστοιχεί σε ανακύκλωση 100% των υλικών που βρίσκονται σε αμφοτέρους τους τύπους των πάνελ. Ωστόσο, για να ληφθούν υπόψη οι ρεαλιστικές αποδόσεις της ανακύκλωσης, η αποτελεσματικότητα της ανακύκλωσης υποτίθεται ότι είναι 100% για αλουμίνιο, 95% για γυαλί και 30% για σπάνια μέταλλα.

Υλικό	τιμή € (ανά κιλό)	ποσοστό ανάκτησης	Κρυσταλλικού πυριτίου (1ης γενιάς)		a-Si μοντέλο (2ης γενιάς)	
			Μάζα (kg / Wp)	τιμή ανά Wp (€)	Μάζα (kg / Wp)	τιμή ανά Wp (€)
γυαλί	0,05	95%	0,0734	0,0037	0,2371	0,0119
αλουμίνιο	1,20	100%	0,0107	0,0128	0,0001	0,0001
σπάνια μέταλλα	Μεταβλητό*	30%	0,0003	0,1989	0,0009	0,6086
<b>σύνολο</b>				<b>0,22</b>		<b>0,62</b>
<b>ανά μέση μονάδα</b>				<b>46,31</b>		<b>37,23</b>
<b>ανά τόνο</b>				<b>2 105</b>		<b>2 349</b>

\* Υπολογίζεται στα 650 για τα c-Si πάνελ (που περιέχουν άργυρο), 700 για τα a-Si πάνελ (περιέχουν ίνδιο και γερμάνιο), με βάση τις τιμές της αγοράς του Φεβρουαρίου του 2011

Πίνακας 2 : Εκτιμώμενη αξία της οικονομικής απώλεια την τρέχουσα στιγμή (Φεβρουάριος 2011) λόγω έλλειψης της κατάλληλης επεξεργασίας και ανακύκλωσης των φωτοβολταϊκών (ανά πάνελ) - Υψηλή απόδοση της ανακύκλωσης, μεταβλητό ποσοστό ανάκτησης για όλα τα υλικά

Η τεχνολογία λεπτής μεμβράνης (CdTe, CIS) αυξάνει την σημασία της λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής της και τις χαμηλές απαιτήσεις ενέργειας και υλικών κατά την παραγωγή. Επιπλέον, οι τιμές για τα σπάνια υλικά ίνδιο και τελλούριο θα συνεχίσουν να αυξάνονται. Με την αναμενόμενη ισχυρή αύξηση της ζήτησης για thin film φωτοβολταϊκές μονάδες, η ανακύκλωση του ινδίου και τελλουρίου γίνεται όλο και πιο σημαντική στο μέλλον.



Σχήμα.6 Ετήσιες μέσες τιμές για τους καθαρούς πόρους τελλουρίου (99,95%) και ίνδιου (99,97%) (σε δολάρια ανά κιλό)

σπάνια μέταλλα	Σήμερα (Φεβρουάριος 2011)	2020	2030	2040	2050
ασήμι (Ag)	650€	780€	936€	1123€	1348€
ίνδιο (In)	442€	508€	585€	672€	773€
γάλλιο (Ga)	515€	567€	623€	685€	754€
γερμάνιο (Ge)	957€	1005€	1055€	1108€	1163€
<b>συμβατικές πηγές</b>					
αλουμίνιο	1200€	1380€	1587€	1825€	2099€
γυαλί	50€	55€	61€	67€	73€

Πίνακας 3 : εκτιμώμενες μελλοντικές τιμές για τους συμβατικούς πόρους και τα σπάνια μέταλλα που βρίσκονται σε ΦΒ πάνελ (ανά κιλό)

Παρατηρώντας λοιπόν τις τάσεις αυτές μπορούμε να κατανοήσουμε την σπουδαιότητα της ανακύκλωσης των ΦΒ πάνελ για τους εξής λόγους : οικονομικούς , προστασίας φυσικών πόρων, περιβαλλοντολογικούς .

## 2.2. Σπάνιες γαίες

Πρόσφατα, έχει δοθεί μεγάλη προσοχή σε 17 στοιχεία που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον τομέα των προηγμένων τεχνολογιών (British Geological Survey, 2011. Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2010. Öko-Inst, 2011). Αυτά τα στοιχεία ονομάζονται σπάνιες γαίες (REE) και μπορούν να βρεθούν στα χαμηλότερα τμήματα του περιοδικού πίνακα (Σχήμα 7).

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003														
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.00644	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797														
11 Na Sodium 22.98976928	12 Mg Magnesium 24.304											13 Al Aluminum 26.9815386	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973762	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948														
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955912	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938044	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80														
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90584	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90545	54 Xe Xenon 131.29														
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.90547	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.94788	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96657	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3871	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.9804	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)														
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110	111	112	113	114																		
																		58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.90766	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92535	66 Dy Dysprosium 162.50015	67 Ho Holmium 164.93033	68 Er Erbium 167.2593	69 Tm Thulium 168.93048	70 Yb Ytterbium 173.05469	71 Lu Lutetium 174.96706
																		90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)

Σχήμα 7. Σπάνιες γαίες και η θέση τους στον περιοδικό πίνακα. (Πηγή: Öko-Instytut e.V., 2011)

Πρόσφατα τους έχει δοθεί προσοχή λόγω της υψηλής τεχνολογικής και οικονομικής σημασίας των σπάνιων γαιών σε συνδυασμό με τις αυστηρές περικοπές στην προμήθεια τους που ακολουθείται από μια μέση αύξηση της τιμής τους κατά 1700 τοις εκατό κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων ετών (Metal Pages and Core Consultants, 2011) Αυτά τα γεγονότα έχουν κατά κύριο λόγο προκληθεί από τους κινέζικους περιορισμούς στις εξαγωγές, δεδομένου ότι η Κίνα κατέχει το 97% της παγκόσμιας παραγωγής (USGS, 2010) η ΕΕ-27 και οι ΗΠΑ εισάγουν περίπου το 90% των σπάνιων γαιών τους από την Κίνα (Öko-Instytut e.V., 2011), βιομηχανίες και κυβερνήσεις έχουν απεγνωσμένα προσπαθήσει να μειώσουν την εξάρτησή τους και να εξασφαλίσουν τις μελλοντικές προμήθειες των μετάλλων αυτών εξετάζοντας τις εναλλακτικές λύσεις υποκατάστασης των μετάλλων αυτών και την ανεύρεση πιθανών νέων σημείων εξόρυξης. Οι σπάνιες γαίες δεν είναι τα σπανιότερα στοιχεία αφού βρίσκονται σε αφθονία πάνω στον φλοιό της Γης (βλέπε πίνακα), αλλά, λαμβάνοντας υπόψη το ποσό των συγκεντρώσεων τους στα περισσότερα κοιτάσματα είναι πολύ μικρό δεν τα καθιστά εκμεταλλεύσιμα από οικονομικής πλευράς γι' αυτό εξακολουθούν να θεωρούνται ακόμα σπάνια (USGS, 2010). Σύμφωνα με το αμερικανικό Γεωλογικό Ινστιτούτο (2011), η παγκόσμια παραγωγή σε συνδυασμό όλων των οξειδίων των σπάνιων γαιών ήταν

περίπου 130000 τόνοι τόσο το 2009 όσο και το 2010, ενώ τα συνολικά τα εκτιμώμενα αποθέματα που θα μπορούσαν να είναι εκμεταλλεύσιμα από οικονομικής ώστε να εξορυχτούν στο μέλλον, ανέρχονται σε περίπου 110 εκατομμύρια τόνους.

Ακόμα κι αν τρέχουσα παγκόσμια παραγωγή σπάνιων γαιών είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με εκτιμώμενα αποθέματα, μια μελέτη του βρετανικού γεωλογικού ινστιτούτου τον Σεπτέμβριο του 2011 εξέδωσε μια λίστα κινδύνου για τις σπάνιες γαίες που διατρέχουν ένα πολύ υψηλό ρίσκο ως προς την προμήθεια τους (Πίνακας 4), λαμβάνοντας υπόψη την αφθονία τους στο φλοιό της Γης, την τρέχουσα θέση της παραγωγής τους και των αποθεμάτων τους, καθώς και την πολιτική σταθερότητα σε αυτές τις περιοχές (BGS, 2011)

Στοιχείο ή ομάδα στοιχείων	σύμβολο	κίνδυνος	Κορυφαίοι παραγωγοί	Στοιχείο ή ομάδα στοιχείων	σύμβολο	κίνδυνος	Κορυφαίοι παραγωγοί
antimony	Sb	8,5	Κίνα	cadmium	Cd	5,5	Κίνα
platinum group elements	PGE	8,5	Νότια Αφρική	lithium	Li	5,5	Αυστραλία
mercury	Hg	8,5	Κίνα	calcium	Ca	5,5	Κίνα
tungsten	W	8,5	Κίνα	phosphorous	P	5,0	Κίνα
rare earth elements	REE	8,0	Κίνα	barium	Ba	5,0	Κίνα
niobium	Nb	8,0	Βραζιλία	boron	B	4,5	Τουρκία
strontium	Sr	7,5	Κίνα	zirconium	Zr	4,5	Αυστραλία
bismuth	Bi	7,0	Κίνα	vanadium	V	4,5	Ρωσία
thorium	Th	7,0	Ινδία	lead	Pb	4,5	Κίνα
bromine	Br	7,0	ΗΠΑ	potassium	K	4,5	Καναδάς
carbon (graphite)	C	7,0	Κίνα	gallium	Ga	4,5	Κίνα
rhenium	REE	6,5	Χιλή	flourine	F	4,5	Κίνα
iodine	I	6,5	Χιλή	copper	Cu	4,5	Χιλή
indium	In	6,5	Κίνα	selenium	Se	4,5	Ιαπωνία
germanium	Ge	6,5	Κίνα	carbon (coal)	C	4,5	Κίνα
beryllium	Be	6,5	ΗΠΑ	zinc	Zn	4,0	Κίνα
molybdenum	Mo	6,5	Μεξικό	uranium	U	4,0	Καζακστάν
helium	He	6,5	ΗΠΑ	nickel	Ni	4,0	Ρωσία
tin	Sn	6,0	Κίνα	chlorine	Cl	4,0	Κίνα
arsenic	As	6,0	Κίνα	sodium	Na	4,0	Κίνα
silver	Ag	6,0	Περού	carb (diamonds)	C	4,0	Ρωσία
tantalum	Ta	6,0	Ρουάντα	sulphur	S	3,5	Κίνα
manganese	Mn	5,5	Κίνα	iron	Fe	3,5	Κίνα
magnesium	Mg	5,5	Κίνα	chromium	Cr	3,5	Καναδάς
cobalt	Co	5,5	Κονγκό	aluminium	Al	3,5	Αυστραλία
gold	Au	5,5	Κίνα	titanium	Ti	2,5	Αυστραλία

Πίνακας 4. Ευρετήριο των κινδύνων ως προς την προμήθεια των χημικών στοιχείων ή ομάδες στοιχείων που έχουν οικονομική αξία. Με βάση τα δεδομένα από το Βρετανικό Γεωλογικό Ινστιτούτο (2011) [Δείκτης επικινδυνότητας προμηθειών εκτείνεται από 1 (πράσινο - πολύ χαμηλού κινδύνου) έως 10 (κόκκινο - πολύ υψηλός κίνδυνος)]

Ο κατάλογος κινδύνου, ωστόσο, δεν λαμβάνει υπόψη τους παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη ζήτηση, πράγμα που σημαίνει ότι τα στοιχεία που είναι κρίσιμα για μια συγκεκριμένη τεχνολογία ή / και είναι δύσκολο να αντικατασταθούν μπορούν να αντιμετωπίσουν υψηλότερο κίνδυνο προσφοράς και σπανίζου, ανάλογα με το μέλλον της παραγωγής αυτών των τεχνολογιών .

Αυτό σημαίνει ότι η προμήθεια των σπάνιων γαιών (μεταξύ άλλων) οι οποίες έχουν ήδη χαρακτηριστεί ως έχοντες πολύ υψηλό κίνδυνο, μπορεί να γίνει ένα σοβαρό ζήτημα ανάλογα με το είδος των τεχνολογιών που θα επιλεγούν να αναπτυχθούν και τη μελλοντική τους ζήτηση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι ότι οι σπάνιες γαίες δεν είναι τα μόνα στοιχεία με υψηλό κίνδυνο εφοδιασμού. Στην πραγματικότητα, τα περισσότερα μέταλλα που είναι ζωτικής σημασίας για τις προηγμένες τεχνολογίες έχουν τον κίνδυνο προμήθειας 6 ή και περισσότερο.

### **2.2.1. Τα " Ενεργειακά Μέταλλα "**

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, μερικά από τα σπανιότερα στοιχεία και / ή στοιχεία με υψηλό κίνδυνο προμήθειας είναι ζωτικής σημασίας για προηγμένες τεχνολογίες και ανάλογα με το τί τεχνολογίες θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε στο μέλλον η παροχή των στοιχείων αυτών μπορεί να αποτελέσει ένα μείζον ζήτημα.

Είναι επομένως εύλογο να αναρωτηθεί κανείς το πώς πιθανές ελλείψεις παροχής των εν λόγω στοιχείων μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη των κοινωνιών μας. Ορισμένες από τις τεχνολογίες που βασίζονται σε αυτά τα στοιχεία έχουν ήδη αναφερθεί και η έλλειψη παροχής των στοιχείων για την κατασκευή LCD οθονών, υπολογιστών και Smartphones θα επηρέαζε μόνο την ποιότητα ζωής των ανθρώπων στις αναπτυσσόμενες μόνο κοινωνίες και ποιο πολύ την ποιότητα της διασκέδασης μας και όχι τόσο το γενικό βιοτικό επίπεδο. Θα ήταν πιο ανησυχητικό εάν επηρεαστεί η παραγωγή των μηχανήματα ακτίνων Χ, καταλυτών και μεταλλουργικών κραμάτων, αλλά αυτές οι τεχνολογίες δεν αποτελούν ακόμα το μεγαλύτερο πρόβλημα. Τα μεγάλο πρόβλημα είναι ότι τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται στις προαναφερθείσες τεχνολογίες, χρησιμοποιούνται επίσης και στα ενεργειακά συστήματα μας και δυστυχώς και στον τομέα των ανανεώσιμων ενεργειακών τεχνολογιών όπου θα περιόριζαν ή ακόμα θα αντέστρεφαν την υπερθέρμανση του πλανήτη, την αστική ατμοσφαιρική ρύπανση, την όξυνση των ωκεανών και άλλες μορφές καταστροφής του περιβάλλοντος . Πιο συγκεκριμένα, μερικά από αυτά τα στοιχεία χρησιμοποιούνται στα συστήματα καθαρισμού του μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από άνθρακα, στα διυλιστήρια πετρελαίου, στα εργοστάσια πυρηνικής ενέργειας, στις σύγχρονες ανεμογεννήτριες και ηλιακούς συλλέκτες.

Στις αρχές του 2011, ο Thomas E. Graedel, ένας γνωστός ερευνητής στον τομέα των αποθεμάτων των μετάλλων και των ροών τους, δημοσίευσε μια μελέτη σχετικά με τη μελλοντική διαθεσιμότητα των λεγόμενων «μετάλλων ενέργειας» (Graedel, 2011). Αυτή η μελέτη

εξέτασε «τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στον κλάδο της ενέργειας ... με ιδιαίτερη έμφαση στα στοιχεία των οποίων η χρήση κρίνεται επιθυμητή ή απαραίτητη για την σημαντική ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας». Τα προσδιοριζόμενα μέταλλα και οι πρόχειρες εκτιμήσεις για τις κύριες χρήσεις τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

μέταλλα	Κύριες εφαρμογές	Χρήση (%)	μέταλλα	Κύριες εφαρμογές	Χρήση (%)
<b>Κοβάλτιο (Co)</b>	Υπερκράματα	22	Ίνδιο (In)	Επίπεδες οθόνες	83
	Μπαταρίες	22		Μεταλλουργικά κράματα	12
	Καταλύτες	11	Τελλούριο (Te)	Μεταλλουργικά κράματα	60
<b>Χαλκός (Cu)</b>	Κατασκευές	50		Χημικά	25
	Ηλεκτρικά	21		Φωτοβολταϊκά	8
	Μεταφορές	11	Λανθάνιο (La)	Μπαταρίες	37
	Βιομηχανικά μηχανήματα	8		Μαγνήτες	29
<b>Γάλλιο (Ga)</b>	ολοκληρωμένα κυκλώματα	67		Μεταλλουργικά κράματα	12
	οπτοηλεκτρονική	31	Νεοδύμιο (Nd)	Μαγνήτες	33
<b>Σελήνιο (Se)</b>	Γυαλί	25		Καταλύτες	26
	Μεταλλουργικά κράματα	22	Οπτική	18	
	Γεωργία	19	Δυσπρόσιο (Dy)	Μαγνήτες	100
	Χημικά	14		Άφνιο (Hf)	κεραμικά
<b>Κάδμιο (Cd)</b>	Μπαταρίες	83	Υπερκράματα		Μη διαθέσιμο
	Χρωστικές ουσίες	8	Πυρηνική		Μη διαθέσιμο
	Επιχρίσματα / επιμεταλλώσεις	7	ηλεκτρονική		Μη διαθέσιμο

Πίνακας 5. Τα προσδιοριζόμενα μέταλλα και οι πρόχειρες εκτιμήσεις για τις κύριες χρήσεις τους

Τα μέταλλα που παρουσιάζονται στον πίνακα 5 αποκαλούνται "μέταλλα ενέργειας", ο χαλκός (Cu) αποτελεί την ραχοκοκαλιά της ηλεκτρικής παραγωγής και διανομής. Το κάδμιο (Cd), το κοβάλτιο (Co) και το λανθάνιο (La) χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες που είναι ζωτικής σημασίας για τις νέες τεχνολογίες οχημάτων (μεταξύ άλλων εφαρμογών). Το γάλλιο (Ga), το σελήνιο (Se), το ίνδιο (In) και το τελλούριο (Te) είναι ζωτικής σημασίας για την τεχνολογία των thin-film φωτοβολταϊκών. Το νεοδύμιο (Nd) και το δυσπρόσιο (Dy) αποτελούν τα βασικά μέταλλα για υψηλής αντοχής μαγνήτες και το άφνιο (Hf) είναι ένα ουσιαστικό συστατικό των ράβδων ελέγχου σε πυρηνικούς σταθμούς (Graedel, 2011)



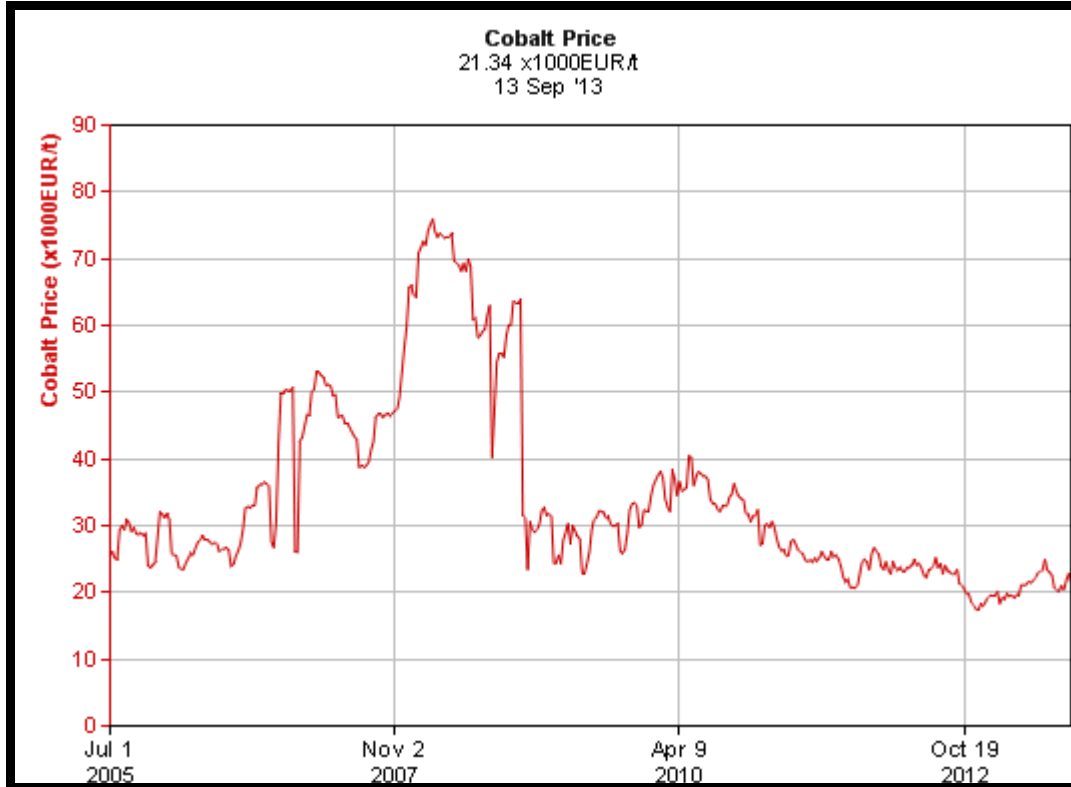
Μέταλλα	τάξη	χρήση σε Φωτοβολταϊκές τεχνολογίες	Άλλες χρήσεις
<b>Αλουμίνιο (Al)</b>	N	a-Si, CIS, CIGS, CdTe	κατασκευή, μεταφορά, συσκευασία, ηλεκτρικές γραμμές μεταφοράς, οι απαγωγείς θερμότητας, νομίσματα, μαγνήτες
<b>Αντιμόνιο (Sb)</b>	M, S	CdTe *, PV γυάλινο κάλυμμα **	ATO, μικρο-πυκνωτές
<b>Αρσενικό (As)</b>	M, S	CdTe*, CPV	κράματα, βιοκτόνα, ιατρικές θεραπείες, ζωοτροφές
<b>Βάριο (Ba)</b>	S	CdTe*	Καθοδικές λυχνίες, ηλεκτρόδια, κράματα, πυροτεχνήματα, λάσπη γεωτρήσεων
<b>Βόριο (B)</b>	S	a-Si, CdTe	γυαλί και κεραμικά, μαγνήτες νεοδυμίου, απορροπταντικά, εντομοκτόνα, ημιαγωγοί, θωράκιση
<b>Κάδμιο (Cd)</b>	S	CdTe, CIS*, CIGS*	μπαταρίες, χρωστικές, βαφές / επιμεταλλώσεις
<b>Δημήτριο (Ce)</b>	R, S	PV γυάλινο κάλυμμα **	καταλύτες αυτοκινήτων, σκόνης στίλβωσης
<b>Χρώμιο (Cr)</b>	F	CdTe*	Αφαλάτωση θαλασσινού νερού, θαλάσσιες τεχνολογίες
<b>Κοβάλτιο (Co)</b>	S	DSSC ηλεκτρολύτης	υπερκράματα, καταλύτες, Li-ion μπαταρίες, συνθετικά καύσιμα
<b>Χαλκός (Cu)</b>	N	c-Si, CIS, CIGS, CdTe	κατασκευές, ηλεκτρολογίας, μεταφορά, βιομηχανικά μηχανήματα, αποδοτικοί ηλεκτρικοί κινητήρες, RFID
<b>Γάλλιο (Ga)</b>	S	CIS/CIGS, CPV, CdTe	ολοκληρωμένα κυκλώματα, οπτοηλεκτρονική, IC, WLED
<b>Γερμάνιο (Ge)</b>	M, S	a-Si, CPV	καλώδιο οπτικών ινών, IR οπτικές τεχνολογίες
<b>Χρυσός (Au)</b>	P	CIS**, OPV**	κοσμήματα, χρήματα επένδυσής, ιατρικές εφαρμογές, αναλυτικός εξοπλισμός, συγκολλήσεις, ηλεκτρονικά, χημεία
<b>Ίνδιο (In)</b>	S	a-Si, CIS, CIGS, CPV, CdTe, DSSC, ITO-γυαλί	επίπεδες οθόνες, μεταλλουργικά κράματα
<b>Μόλυβδος (Pb)</b>	N	c-Si*, CdTe*	συσσωρευτές μολύβδου-οξέος, στραγγαλιστικά πηνία , θωράκιση έναντι ακτινοβολίας, κολλήσεις, ηλεκτρόδια
<b>Υδράργυρος (Hg)</b>	S	CdTe*	λαμπτήρες φθορισμού, φάρμακα, ιατρικές συσκευές, χημεία
<b>μολυβδαίνιο (Mo)</b>	F	CIS, CIGS, CdTe*	κράματα υψηλής θερμοκρασίας, ειδικά λιπάσματα, στερεά λιπαντικά
<b>Νικέλιο (Ni)</b>	F	CdTe*	NiMH μπαταρίες, κράματα, Alnico μαγνήτες

<b>Όσμιο (Os)</b>	P	DSSC ευαισθητοποιητής	κράματα, ηλεκτρικές επαφές, πένες, περιστρεφόμενα όργανα
<b>Πλατίνα (Pt)</b>	P	DSSC επίστρωση γυαλιού	κυβέλες καυσίμου, καταλύτες
<b>Ρουθίνιο (Ru)</b>	P	DSSC ευαισθητοποιητής	βιομηχανικοί καταλυτικοί μετατροπείς, κράματα, αντιστάσεις
<b>Πυρίτιο (Si)</b>	M	c-Si, a-Si, CIGS	ημιαγωγοί (πυριτίου υψηλής ποιότητας), κράματα, ενώσεις κατασκευών
<b>Ασήμι (Ag)</b>	P	c-Si, CIS, CIGS, CdTe, DSSC	RFID, χωρίς μόλυβδο μαλακές συγκολλήσεις
<b>Σελήνιο (Se)</b>	Nm, S	CIS, CIGS	γυαλί, μεταλλουργικά κράματα, γεωργικά χημικά, γενικά χημικά προϊόντα
<b>Τελλούριο (Te)</b>	M, S	CdTe	μεταλλουργικά κράματα, χημικά προϊόντα
<b>Κασσίτερος (Sn)</b>	N	c-Si, a-Si, CdTe, Ito-γυαλί	κολλήσεις, επιμεταλλώσεις, ειδικά κράματα, χημεία
<b>Τιτάνιο (Ti)</b>	N	DSSC	αφαλάτωση θαλασσινού νερού, εμφυτεύματα
<b>Ψευδάργυρος (Zn)</b>	N	CdTe, CIGS	αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις, μπαταρίες, κράματα, χρωστικές ουσίες, χημεία

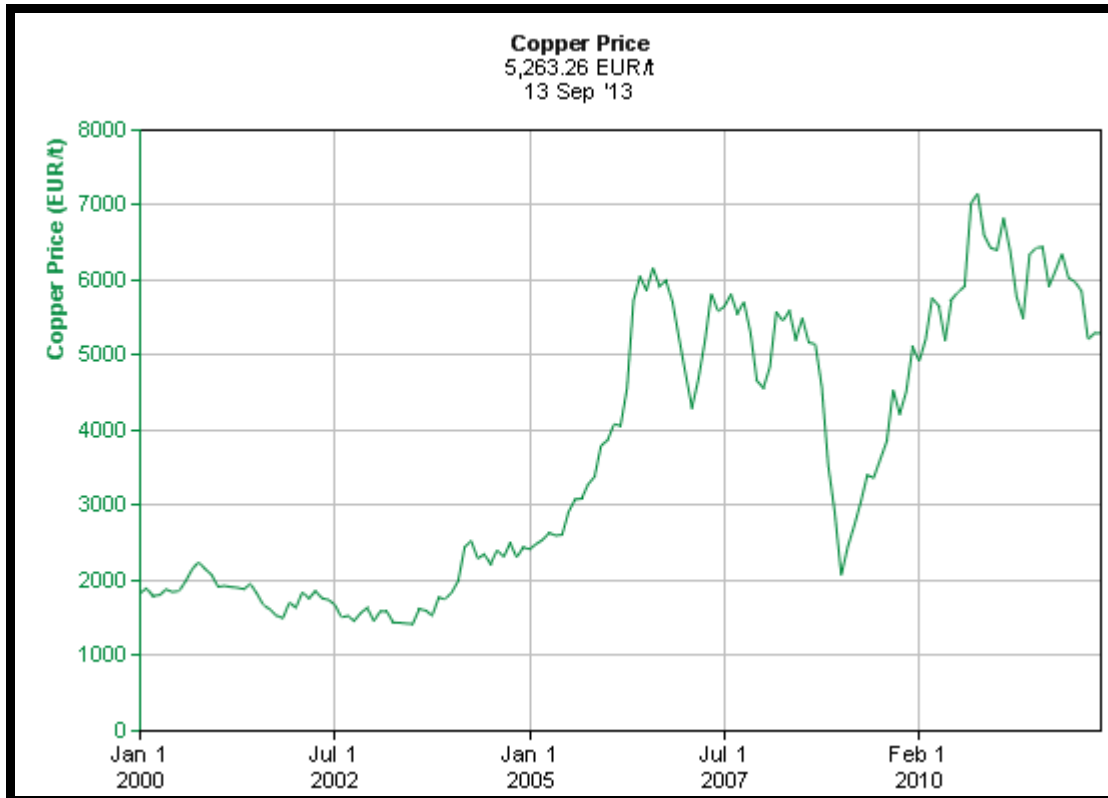
Πίνακας 6 .Ταξινόμηση μετάλλων από το UNEP (2011): F - «σιδηρούχα μέταλλα», N - «μη σιδηρούχα μέταλλα», P - «πολύτιμα μέταλλα», S - "μέταλλο ειδικότητας". M ή Nm - Το στοιχείο έχει ταξινομηθεί ως «μεταλλοειδές" ή "μη-μεταλλικό", αντίστοιχα, δεδομένου ότι έχει κάπως διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες από τα μέταλλα. \* Το μέταλλο είναι παρόν, αλλά το μέταλλο δεν χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην παραγωγή ή δεν υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με τη χρήση αυτού του μετάλλου. \*\* Δεν είναι σαφές σε ποιο βαθμό αυτά τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται και σύμφωνα με εμπειρογνώμονες για τα φωτοβολταϊκά στην ECN Solar Energy Netherlands και του Εθνικού Εργαστηρίου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας των ΗΠΑ, σχεδόν καμία ποσότητα δημητρίου ή αντιμονίου δεν χρησιμοποιείται σήμερα στα γυάλινα καπάκια των φωτοβολταϊκών κυττάρων.

### 2.2.2. Τιμές σπάνιων γαιών

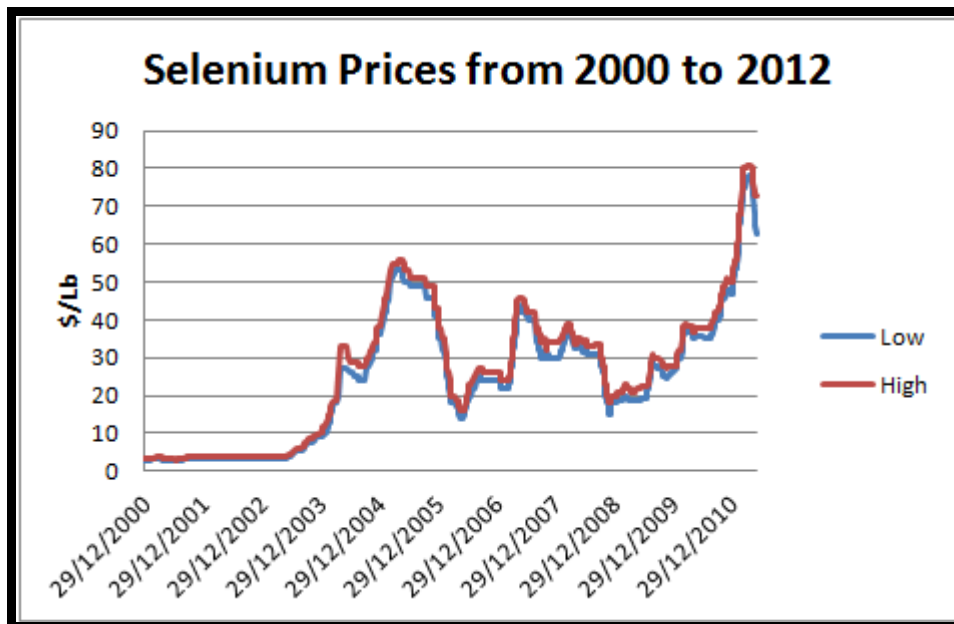
Στα παρακάτω διαγράμματα θα παρουσιαστεί πως διαμορφώνονται οι τιμές στις σπάνιες γαίες τα τελευταία χρόνια, όπου σε ορισμένα μέταλλα παρατηρούνται ραγδαίες αυξήσεις στις τιμές τους λόγω των περιορισμών που επέβαλε η Κίνα στις εξαγωγές της.



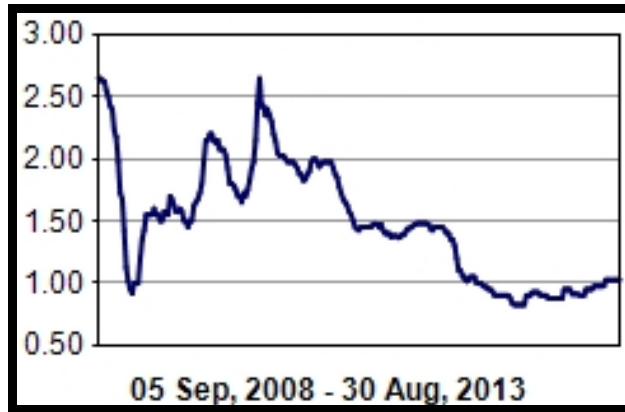
Σχήμα 8 . Ιστορικές τιμές του Κοβαλτίου (€/tn)( πηγή: <http://www.infomine.com> )



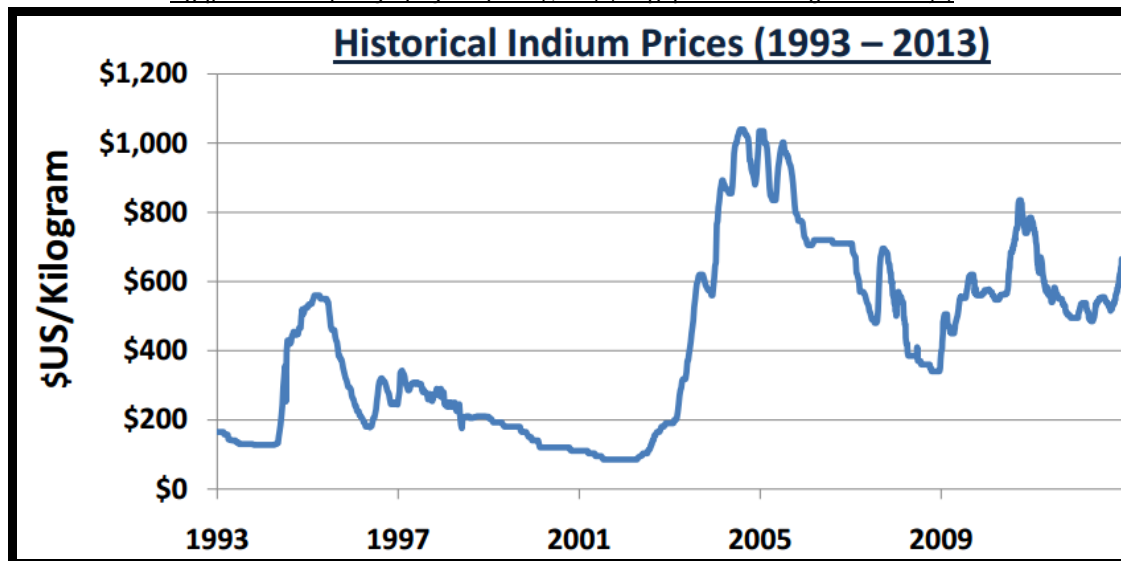
Σχήμα 9 . Ιστορικές τιμές χαλκού (€/tn) ( πηγή: <http://www.infomine.com> )



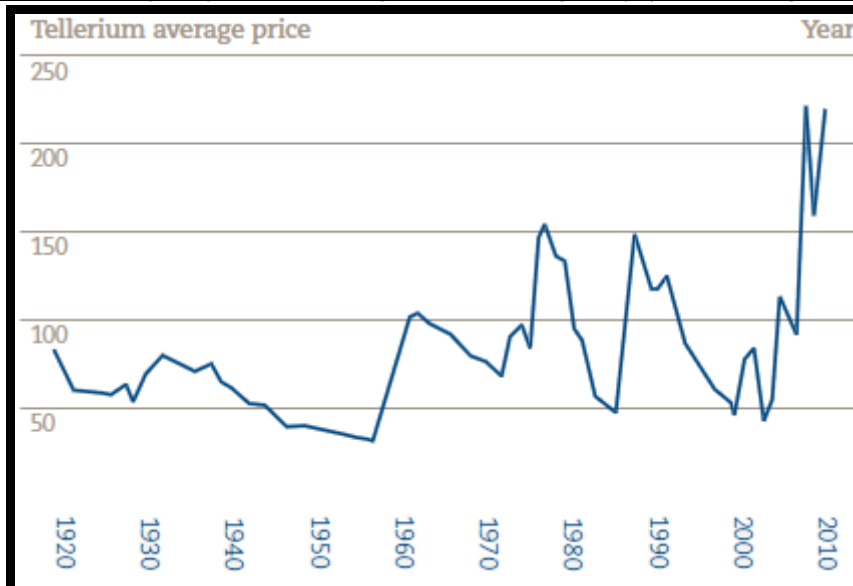
Σχήμα 10. Τιμές σεληνίου για την περίοδο 2000-2012 ( πηγή: <http://www.infomine.com> )



Σχήμα 11. Ιστορικές τιμές καδμίου (\$/Lb) ( πηγή :U.S. Geological Survey )



Σχήμα 12. Ιστορικές τιμές ίνδίου περίοδος 1993-2013 (\$/kg) ( πηγή :U.S. Geological Survey )



Σχήμα 13. Ιστορικές τιμές τελλουρίου περίοδος 1920-2013 (\$/kg) ( πηγή :U.S. Geological Survey )

### **2.3. Δείκτες για ορθή και βιώσιμη ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών**

- Περιβαλλοντικός (χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, μικρές τοξικές εκπομπές, υψηλά ποσοστά ανάκτησης μετάλλων, χαμηλή χρήση γλυκού νερού, χαμηλή μεταφορά ενέργειας)
- Κοινωνικός (δημιουργία θέσεων εργασίας για τους ανέργους, Δημιουργία θέσεων εργασίας υψηλής εξειδίκευσης, Υγιείς και ασφαλείς θέσεις εργασίας)
- Οικονομικός (χαμηλό καθαρό κόστος, Χαμηλό κόστος κεφαλαίου, τοπική οικονομική ανάπτυξη)

(προσαρμοσμένο από την UNEP 2009)

### **3. φωτοβολταϊκά συστήματα**

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα αποτελούνται από μια ποικιλία εξαρτημάτων, που μπορούν να περιλαμβάνουν ένα ή περισσότερα φωτοβολταϊκά πάνελ (PV), σύρματα, ασφάλειες κ.τ.λ. . Ένα σύστημα αποτελείται από : ηλεκτρικές διασυνδέσεις, την στήριξη για τα άλλα στοιχεία ,συστήματα ελέγχου, μπαταρίες, ηλιοστάτες και έναν DC / AC μετατροπέα ρεύματος (επίσης γνωστό ως αναστροφέας (inverter)). Προαιρετικά μπορεί να περιλαμβάνει ένα ιχνηλάτη μέγιστου σημείου ισχύος (MPPT), την μπαταρία του συστήματος, τον φορτιστή, το λογισμικό διαχείρισης ενέργειας, ηλιακούς συγκεντρωτές ή άλλο εξοπλισμό. Η ενέργεια που ρέει μέσα από ένα σύστημα τροφοδοσίας κατ 'ανάγκη ρέει μέσα από μια ποικιλία συσκευών και συρμάτων μεταξύ των στοιχείων των συστημάτων. Σε ένα φωτοβολταϊκό σύστημα, η ισορροπία του συστήματος (BOS) αναφέρεται σε όλα τα συστατικά εκτός από τις φωτοβολταϊκές μονάδες. Κυρίως δύο διαφορετικά συστήματα φωτοβολταϊκών συναντώνται: ένα που συνδέεται με ένα συμβατικό δίκτυο ισχύος και ένα που είναι αυτόνομο. Στην τελευταία περίπτωση, προκειμένου να παρέχει ισχύ σε οποιαδήποτε στιγμή, είναι απαραίτητο να περιέχει μια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας, δηλ. μία μπαταρία. Αυτά τα εξαρτήματα μπορούν να αντιπροσωπεύουν το ήμισυ του κόστους του συστήματος και τα περισσότερα για την συντήρηση του συστήματος. (Foster, Ghassemi, & Cota, 2010).

Περιγραφικά τα συστήματα αυτά είναι : ( μεγαλύτερη ανάλυση του κάθε συστήματος θα γίνει στις επόμενες παραγράφους όπου θα δοθούν και οι μέθοδοι ανακύκλωσης του κάθε συστήματος .)

### **3.1. φωτοβολταϊκές γεννήτριες**

Μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε συνεχές ρεύμα (DC) ηλεκτρικής ενέργειας. Λόγω της χαμηλής τάσης ενός μεμονωμένου ηλιακού κυττάρου ( Τυπικά περίπου 0.5V), τα διάφορα κύτταρα συνδέονται ενσύρματα σε σειρά για την κατασκευή ενός «φύλλου». Το φύλλο συναρμολογείται σε ένα προστατευτικό περίβλημα ανθεκτικό στις καιρικές συνθήκες, καθιστώντας έτσι ένα φωτοβολταϊκό πάνελ ή ηλιακό πάνελ. Μονάδες (πάνελ) μπορεί στη συνέχεια να οργανωθούν μαζί σε μια φωτοβολταϊκή συστοιχία. Κατασκευάζονται γενικά με ένα αλουμινένιο ανοδιωμένο πλαίσιο και γυαλί, τα φωτοβολταϊκά κύτταρα είναι κατασκευασμένα από πυρίτιο, αιθυλενίου-Οξικού Βινυλίου (EVA) και αγωγούς κασσιτέρου. Στο πίσω μέρος της μονάδας υπάρχει ένα πλαστικό κουτί που περιέχει τις διόδους και συνδέσεις. Μια τυπική μονάδα 80Wp ζυγίζει 8 kg, αυτό αντιπροσωπεύει το 12 kg / m<sup>2</sup> της εγκατεστημένης επιφάνειας. Μια εγκατάσταση μπορεί να περιλαμβάνει 10 έως 150 μονάδες με ένα βάρος από 80 έως 1200 χλgr. Αυτή η σειρά καλύπτει την προμήθεια για ένα σπίτι σε ένα Micro Solar Grid σύστημα (MSG) με δεκάδες κλάδους

### **3.2. φωτοβολταϊκές συστοιχίες**

Μια φωτοβολταϊκή συστοιχία (ή ηλιακή συστοιχία) είναι η διασύνδεση των ηλιακών συλλεκτών. Η ενέργεια που μπορεί να παράγει μία μονάδα σπάνια είναι αρκετή για να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις ενός σπιτιού ή μιας επιχείρησης, έτσι οι μονάδες συνδέονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν μια σειρά. Οι περισσότερες συστοιχίες φωτοβολταϊκών χρησιμοποιούν έναν μετατροπέα (inverter) για να μετατρέψει το συνεχές ρεύμα που παράγεται από τις μονάδες σε εναλλασσόμενο ρεύμα που μπορεί να τροφοδοτήσει φώτα , κινητήρες και άλλα φορτία. Οι μονάδες σε μια συστοιχία ΦΒ συνήθως πρώτα συνδέονται σε σειρά για να ληφθεί η επιθυμητή τάση. Οι μεμονωμένες σειρές στη συνέχεια συνδέονται εν παραλλήλω για να επιτρέψουν στο σύστημα να παράγει περισσότερο ρεύμα. Οι ηλιακοί συλλέκτες συνήθως μετρούνται σύμφωνα STC (τυπικές συνθήκες δοκιμής) ή PTC (PV, USA συνθήκες δοκιμής), σε watt. Τυπικές αξιολογήσεις σε πάνελ κυμαίνονται το λιγότερο από 100 βατ και πάνω από 400 βατ. Η κατηγοριοποίηση της συστοιχίας αποτελείται από ένα άθροισμα από τις αξιολογήσεις των πάνελ, εκφραζόμενη σε βατ, κιλοβάτ, ή μεγαβάτ.

### **3.3. Δομή.**

Υποστηρίζει τις μονάδες και να τους δίνει την επιθυμητή κλίση. Μπορεί να είναι από διαφορετικά υλικά. Αποτελείται από βραχίονες, τη δομή, τις βίδες σύσφιξης, ροδέλες, παξιμάδια και τελικά εξασφαλίζει την ενότητα του συστήματος. Θα εξαρτηθεί από το είδος της δομής. Οι βραχίονες μπορούν να είναι από σκυρόδεμα ή πλαστικά δοχεία που γεμίζουν με χαλίκι. Η δομή μπορεί να είναι κατασκευασμένη από κατεργασμένο ξύλο, αλουμίνιο, γαλβανισμένο χάλυβα, θερμά γαλβανισμένο χάλυβα και ακόμη και από ανοξείδωτο χάλυβα. Οι βίδες, οι ροδέλες και τα παξιμάδια συνήθως είναι γενικά κατασκευασμένα από γαλβανισμένο χάλυβα. Ζυγίζει από 5 κιλά για κάθε μονάδα και μπορεί επίσης να κυμαίνεται από 50 έως 750 kg.

### **3.4. Ηλιοστάτες**

Ένας ηλιακός ιχνηλάτης γέρνει ένα ηλιακό πάνελ όλη την ημέρα. Ανάλογα με τον τύπο του συστήματος εντοπισμού, το πάνελ στοχεύεται είτε απευθείας προς τον ήλιο ή την πιο λαμπρή περιοχή του μερικώς συννεφιασμένου ουρανού. Οι ηλιοστάτες ενισχύουν σε μεγάλο βαθμό από νωρίς το πρωί μέχρι αργά το απόγευμα την απόδοση, αυξάνοντας το συνολικό ποσό της ενέργειας που παράγεται από ένα σύστημα κατά περίπου 20-25% για ένα ιχνηλάτη μονού άξονα και περίπου 30% ή περισσότερο για έναν ιχνηλάτη διπλού άξονα, ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος. Οι ηλιοστάτες είναι αποτελεσματικοί σε περιοχές που λαμβάνουν ένα μεγάλο μέρος του φωτός του ήλιου άμεσα. Με διάχυτο φως (δηλ. κάτω από σύννεφο ή ομίχλη), η παρακολούθηση έχει μικρή ή καμία αξία. Επειδή τα περισσότερα συγκεντρωμένα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι πολύ ευαίσθητα στην γωνία του ηλιακού φωτός, τα συστήματα παρακολούθησης θα τους επιτρέψουν να παράγουν χρήσιμη ενέργεια για περισσότερο από ένα σύντομο χρονικό διάστημα κάθε μέρα. Τα συστήματα ιχνηλασίας βελτιώνουν τις επιδόσεις για δύο βασικούς λόγους. Πρώτον, όταν ένα ηλιακό πάνελ είναι κάθετος προς το φως του ήλιου, λαμβάνει περισσότερο φως στην επιφάνειά του από ό, τι αν ήταν υπό γωνία. Δεύτερον, το άμεσο φως χρησιμοποιείται πιο αποτελεσματικά από ό, τι το φως υπό γωνία. Η ειδική αντί-ανακλαστική επίστρωση μπορεί να βελτιώσει την αποδοτικότητα ηλιακών πάνελ για την άμεση και υπό γωνία πρόσπτωση του φωτός, μειώνοντας κάπως το όφελος της παρακολούθησης.



### **3.5. Καλωδίωση.**

Ο κύριος σκοπός της είναι η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Αποτελείται κυρίως από χαλκό και χλωριούχο πολυβινύλιο για την προστασία και απομόνωση. Μπορεί επίσης να βρεθεί τοποθετημένη μέσα σε σωλήνες από κυματοειδής πολυουρεθάνη, που συνδέεται με πλαστικά χαλινάρια ή Τάπες και βίδες. Το βάρος της εκτιμάται χονδρικά ανάλογα με την εσωτερική διάμετρο του χαλκού ως εξής: 0.071 kg / m για 4 mm<sup>2</sup> και 0.260 kg / m για 25 mm<sup>2</sup>. Μπορεί να υπάρξει 1,56 kg με 25 mm<sup>2</sup> και 1,24 kg με 4 mm<sup>2</sup> για τις συνδέσεις μεταξύ του Main Box Προστασίας και για μια τυπική εγκατάσταση, οι οποίες απέχουν συνήθως 20 m μεταξύ φωτοβολταϊκής γεννήτριας και ρυθμιστή φόρτισης και της μπαταρίας.

### **3.6. Σύνδεση ή αδιασταύρωτα κουτιά .**

Συνήθως συνδέονται παράλληλα με κάθε σειρά. Είναι κατασκευασμένα από πολυβινυλικό χλωρίδιο ή άλλα πλαστικά, μέσα μπορούν να βρεθούν ασφάλειες και είναι κατασκευασμένες από χαλκό και πλαστικό. Ζυγίζουν 0,2 kg

### **3.7. Ρυθμιστές φόρτισης.**

Διαχειρίζονται την ροή της ηλεκτρικής ενέργειας μεταξύ της φωτοβολταϊκής γεννήτριας, της μπαταρίας και των φορτίων. Ο κύριος σκοπός ενός ελεγκτή φόρτισης είναι να προστατεύει τις μπαταρίες από τη ζημία που προκύπτει από την υπερβολική υπερφόρτιση ή εκφόρτιση. Είναι συνήθως κατασκευασμένοι από πλαστικό, ηλεκτρονικές πλακέτες με ημιαγωγούς και ενεργητικές ή/και παθητικές συσκευές. Το περίβλημα μπορεί να είναι από χάλυβα, αλουμίνιο, ή άλλα μεταλλικά φύλλα ή πλαστικά. Μπορούν επίσης να έχουν LCD ή υγρών κρυστάλλων οθόνες.

### **3.8. Μετατροπείς.**

Δέχονται ένα ηλεκτρικό ρεύμα σε μια μορφή και αποδίδουν το ρεύμα σε μια άλλη μορφή. Ένας μετατροπέας μετατρέπει το AC ηλεκτρικό ρεύμα σε DC, ενώ ένας ανορθωτής μετατρέπει το εναλλασσόμενο σε συνεχές ρεύμα. Η χρήση των μετατροπέων προκαλεί απώλειες ενέργειας λόγω αναποτελεσματικότητας. Η τυπική απόδοση του μετατροπέα είναι περίπου 90%. Ωστόσο, οι μετατροπείς που ταιριάζουν ανεπαρκώς με μια συστοιχία και τα φορτία μπορούν να λειτουργούν σε σημαντικά μικρότερη αποτελεσματικότητα. Οι μετατροπείς είναι μια ενδιαφέρουσα

επιλογή, λόγω της μεγάλης ποικιλίας ,του χαμηλού κόστους των συσκευών που μπορούν να λειτουργούν με εναλλασσόμενο ρεύμα. Τα κύρια στοιχεία είναι: οι ελεγκτές φορτίου και το τμήμα του μετασχηματιστή, ο οποίος μπορεί να είναι δύο διαφορετικών τύπων, ονομαστικά (i) στερεάς κατάστασης ή (ii) παραδοσιακοί σιδήρου και χαλκού. Οι ηλεκτρονικοί διακόπτες είναι σήμερα συνήθως IGBTs (Insulated Gate Bipolar Transistor). Επιπλέον χρειάζονται μαγνητικά και / ή χωρητικά στοιχεία αποθήκευσης. Μία μονάδα ελέγχου οργανώνει τη μετατόπιση της ενέργειας από το πρωτεύον στο δευτερεύον κύκλωμα. Διάφορες αρχιτεκτονικές κυκλώματος είναι σε χρήση. Η υψηλή ενεργειακή μετατροπή δημιουργεί υψηλές θερμοκρασίες στις συσκευές. Σε συνδυασμό με την επιβάρυνση του περιβάλλοντος, η αξιοπιστία είναι εξαιρετικά εξαρτώμενη από τον καλό θερμικό και τον Θέρμο-μηχανικό σχεδιασμό. Η αγορά είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στο κόστος και αυτό δημιουργεί ευκαιρίες για όλα τα σενάρια της ανακύκλωσης κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους. Εκτός από τις ΦΒ μονάδες, οι μετατροπείς είναι συχνά το πιο ακριβό εξάρτημα ενός εγκατεστημένου φωτοβολταϊκού συστήματος και συχνά αποτελούν τον κρίσιμο παράγοντα όσον αφορά τη συνολική αξιοπιστία του συστήματος και της λειτουργίας του.



#### Σταθμός της τάξης μεγαβάτ

ABB μεγαβάτ, περιλαμβάνει δύο κεντρικούς μετατροπείς ABB, έναν βελτιστοποιημένο μετασχηματιστή, MV διακοπής, το σύστημα παρακολούθησης και τα κιβώτια των ακροδεκτών της ηλιακής γεννήτριας.



#### Μετασχηματιστές

ABB χυτού κενού πηνίο ξηρού τύπου μετασχηματιστής



Μεσαίους μεταγωγούς υψηλής τάσεως  
ABB SafeRing

Σχήμα.14 Εξαρτήματα για μετατροπέα (inverter) σταθμό( ABB)

### 3.9. Φορτιστές μπαταριών.

Επιτρέπουν την φόρτιση της μπαταρίας μέσω της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από τη γεννήτρια. Εργάζονται με την αντίστροφη διαδρομή αυτής του μετατροπέα, μετατροπή AC σε DC. Αυτά γίνονται με ένα τρόπο παρόμοιο με τον ίδιο ενός μετατροπέα και υπό την έννοια αυτή υπάρχουν διάφοροι αμφίδρομοι μετατροπείς οι οποίοι είναι σε θέση να εκτελέσουν και τις δύο λειτουργίες.

## 4. Φωτοβολταϊκά Πάνελ

### 4.1. Δομή και τεχνολογίες φωτοβολταϊκών.

Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι ηλιακών κυττάρων. Η πιο ώριμη και κυρίαρχη τεχνολογία είναι αυτή του κρυσταλλικού πυριτίου και παρουσιάζει μέχρι στιγμής τις υψηλότερες αποδόσεις που έχουν καταγραφεί (βλ. Πίνακα 7). Thin film ηλιακές κυψέλες με βάση άμορφο πυρίτιο, τελλουριούχο κάδμιο (CdTe), ή χαλκός με σεληνιούχο ίνδιο (CIGS) έχουν αποκτήσει μεγαλύτερη αξία καθώς προσφέρουν οικονομικά πλεονεκτήματα καθώς και ένα ευρύ φάσμα νέων ευκαιριών εφαρμογής.

	Πλακίδιο με βάση το κρυσταλλικό πυρίτιο			Thin films	
	Ενιαίου κρυσταλλικού, sc-Si	Πόλυ-κρυσταλλικό, mc-Si	Άμορφου πυριτίου, a-Si	Τελλουριούχου καδμίου, CdTe	Χαλκός σεληνιούχο ίνδιο, CI (G) S
<b>απόδοση Μονάδας (%)</b>	12--15	11—14	5--7	6--7,5	9—10
<b>Μέγιστη καταγεγραμμένη ή αποδοτικότητα μονάδας (%)</b>	22,7	15,3		10,5	12,1
<b>Μέγιστη καταγεγραμμένη ή εργαστηριακή αποδοτικότητα (%)</b>	24,7	19,8	12,7	16	18,2
<b>Κύριες εφαρμογές</b>	Κεντρικά και κατανεμημένα διασυνδεδεμένα συστήματα, απομακρυσμένες βιομηχανικές και αγροτικές	Κεντρικά και κατανεμημένα διασυνδεδεμένα συστήματα, απομακρυσμένες βιομηχανικές και αγροτικές	Τα καταναλωτικά προϊόντα, off-grid αγροτικές, οικοδομική ενσωμάτωση	Διασυνδεδεμένα συστήματα, οικοδομική ενσωμάτωση	Διασυνδεδεμένα συστήματα, οικοδομική ενσωμάτωση

Πίνακας 7: Η βελτίωση της αποτελεσματικότητας των διαφορετικών τύπων Ηλιακών κυψέλων (πηγή: NEEDS 2006)

Έρευνα διεξάγεται σε διάφορα άλλα φωτοευαίσθητα υλικά όπως τις ευαισθητοποιημένες βαφές και τα οργανικά κύτταρα. Στα παρακάτω, οι διάφορες τεχνολογίες που βασίζονται σε ημιαγωγούς (δηλαδή κρυσταλλικό πυρίτιο και κυψέλες λεπτού φιλμ) παρουσιάζονται συνοπτικά

## I. Φωτοβολταϊκές Κυψέλες με βάση κρυσταλλικό πυρίτιο

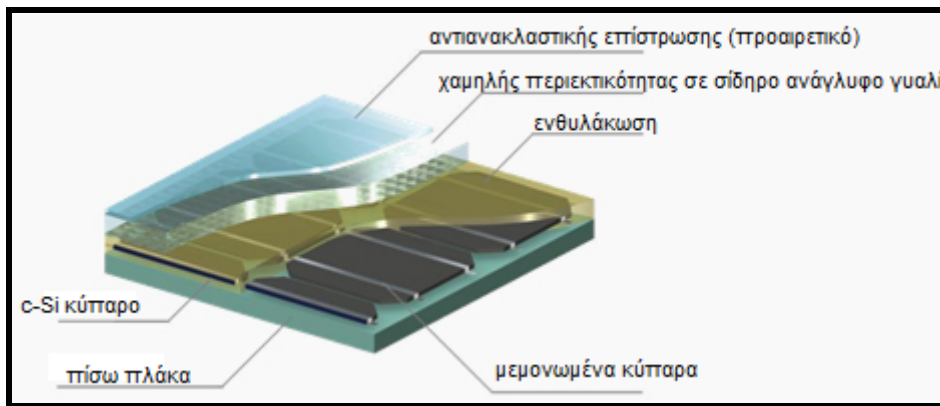
Οι κυψέλες κρυσταλλικού πυριτίου είναι η κυρίαρχη τεχνολογία φωτοβολταϊκών. Οι διαδικασίες παραγωγής του πλακιδίου είναι τεχνικά ώριμες, όπως έχουν εφαρμοστεί ευρέως από τη βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής. Επίσης, οι κρυσταλλικές ηλιακές κυψέλες διαθέτουν σήμερα τον υψηλότερο βαθμό απόδοσης. Οι κυψέλες πυριτίου μπορούν να διαιρεθούν σε μονοκρυσταλλικό, πολλαπλών κρυστάλλων και φύλλου κορδέλας. Σήμερα, περίπου το 45% των κρυσταλλικών κυψελών είναι κατασκευασμένα από ενιαίο πυρίτιο και το 55% από πλακίδια πολλαπλού κρυσταλλικού πυριτίου (Ferraza 2009). Διαφέρουν μεταξύ τους όσον αφορά τη διαδικασία κατασκευής, τις ιδιότητες του υλικού και την απόδοση των κυψέλων.

### • Ενιαίου κρυσταλλικού πυριτίου (sc-Si):

Το ενιαίο κρυσταλλικό πυρίτιο αναπτύσσεται συνήθως ως μεγάλες κυλινδρικές ράβδους (Czochalski ή Float ζώνη) οι οποίες κόβονται σε πλακίδια πάχους 250-350 μm και διαμέτρου 100-200 mm. Το Ενιαίο κρυσταλλικό πυρίτιο διαθέτει διατεταγμένη δομή κρυστάλλου, δηλαδή όλες οι ατομικές του στιβάδες είναι προσανατολισμένες προς την ίδια κατεύθυνση. Λόγω αυτής της δομής που επιτρέπει μια καλύτερη μετατόπιση των Φώτο-διεγερμένων ηλεκτρονίων, η μονή κρυσταλλική κυψέλη πυριτίου φτάνει το υψηλότερο επίπεδο αποτελεσματικότητας. Ωστόσο, η αργή και προσεκτική διεργασία παρασκευής του μονοκρυσταλλικού πυριτίου καθιστά τα πλακίδια αυτής της τεχνολογίας ακριβά. Η αύξηση της ζήτησης και η συρρίκνωση της προμήθειας της πρώτης ύλης του πυριτίου οδηγεί επίσης την βιομηχανία φωτοβολταϊκών να διερευνήσει περισσότερο τις οικονομικές τεχνολογίες

συστατικό	υλικό	Βάρος (kg)	%
κυψέλη πυριτίου	Μόνο-κρυσταλλικό πυρίτιο	1,7	9,8
Μετωπική Γυάλινη πλάκα	Ανοπτημένο γυαλί	9,8	56,6
Περίβλημα	EVA film	2,5	14,5
πλαίσιο	Αλουμίνιο (ανοδιωμένο)	3,2	18,5
οπίσθιο Φύλλο	PVF (πολυβινυλοφθορίδιο) προστατευτικό φύλλο για καιρικές συνθήκες	0,1	0,6
		<b>17,3</b>	

Πίνακας 8: Στοιχεία μιας φωτοβολταϊκής μονάδας κρυσταλλικού πυριτίου (πηγή: CRR 2008)



Σχήμα..15 κυψέλη κρυσταλλικού πυριτίου(<http://www.pilkington.com>)

- **Πολλαπλό κρυσταλλικό πυρίτιο (mc-Si):**  
Το πολλαπλό κρυσταλλικό πυρίτιο μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας πολύ απλούστερες τεχνικές. Τετηγμένο πυρίτιο χύνεται σε τετραγωνικά πλινθώματα και στη συνέχεια κόβεται σε πλακίδια. Αυτή η διαδικασία είναι πολύ φθηνότερη. Ωστόσο, το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο είναι χαρακτηριστικά κατώτερης ποιότητας υλικό ,οδηγώντας σε ένα μειωμένο επίπεδο απόδοσης.

- **Κορδέλα φύλλου πυριτίου (Πολυκρυσταλλίνη):**  
Αυτή η τεχνολογία είναι μία προσπάθεια να βελτιστοποιηθεί το ποσοστό χρησιμοποίησης του πυριτίου κατά την παραγωγή των ηλιακών κυψέλων. Πολύ λεπτοί συνεχείς ιμάντες πυριτίου αναπτύσσονται από ένα διάκενο ανάμεσα σε δύο μήτρες γραφίτη, όπου κρυσταλλώνεται σε μεγάλους κόκκους. Η Κορδέλα φύλλου πυριτίου διαθέτει παρόμοια αποτελεσματικότητα όπως το mc-Si, όμως με χαμηλότερη κατανάλωση υλικών και ως εκ τούτου υπόσχεται να είναι πιο οικονομικά αποδοτικό.

## II. Thin-film Κυψέλες φωτοβολταϊκών με βάση ημιαγωγούς

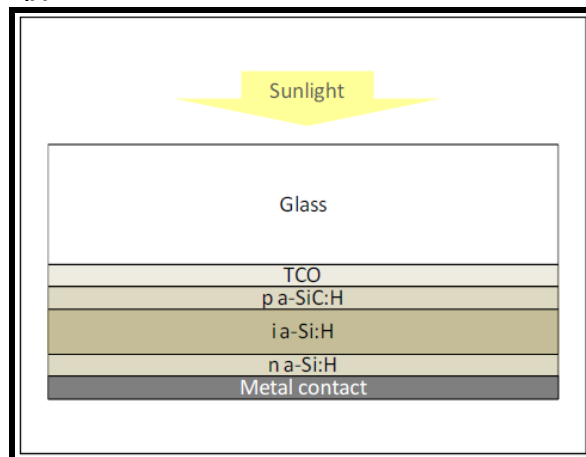
Τα τελευταία χρόνια, νέες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών και υλικών έχουν αρχίσει να εμφανίζονται. Ειδικά η τεχνολογία λεπτής μεμβράνης υπόσχεται σημαντική μείωση του κόστους, δεδομένου ότι καταναλώνει πολύ λιγότερη πρώτη ύλη. Το πυρίτιο εξακολουθεί να αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του κόστους της κατασκευής μίας κρυσταλλικής ηλιακής κυψέλης. Έτσι, αντί των ακριβών κρυσταλλικών πλακιδίων πυριτίου, εξαιρετικά λεπτές στρώσεις των φωτοευαίσθητων υλικών αποτίθενται πάνω σε ένα υπόστρωμα. Μέχρι στιγμής, οι τεχνολογίες αυτές είναι ακόμα υπό ανάπτυξη. Σε σύγκριση με τις κυψέλες κρυσταλλικού πυριτίου, ο βαθμός απόδοσης τους είναι πολύ χαμηλότερος (βλ. Πίνακα 6). Οι ηλιακοί συλλέκτες των διαφορετικών τεχνολογιών λεπτής μεμβράνης μπορούν να φανούν στο Σχήμα 16.



Σχήμα..16: a-Si, CdTe, CIS και ηλιακούς συλλέκτες (πηγή: First Solar 2009)

- **Άμορφο πυρίτιο (a-Si):**

Οι κυψέλες άμορφου πυριτίου παράγονται με την εναπόθεση ενός λεπτού φιλμ πυριτίου επάνω σε μία ανέξοδη υποστήριξη, όπως γυαλί ή πλαστικό, ή ακόμη και ένα εύκαμπτο υλικό. Ωστόσο, μέχρι στιγμής αναπτύσσονται οι διαδικασίες της ανάπτυξης των a-Si και έχουν την τάση να είναι πολύ πιο αργές για να είναι οικονομικά αποδοτικές ή δεν οδηγούν στην απαιτούμενη ποιότητα των υλικών (HZBweb) και η επίτευξη επαρκούς ποιότητας απόδοσης, είναι ακόμα μια πρόκληση για τη βιομηχανία



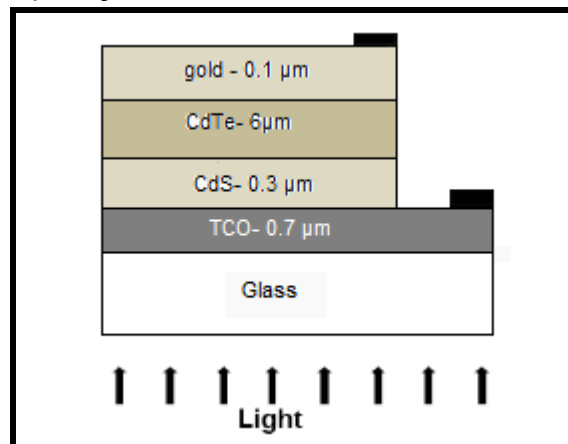
Σχήμα..17: Δομή της a-Si ηλιακής κυψέλης

- **CdTe/ CIS Thin film:**

Πιο πρόσφατες είναι οι αναδυόμενες τεχνολογίες λεπτής μεμβράνης με βάση τις ενώσεις ημιαγωγών, π.χ. Τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) και χαλκός με ινδίου-diselenide (CIS)

- **CdTe :**

Η καλύτερη απόδοση των κυττάρων έχει σταθεροποιηθεί στο 16,5% από το 2001. Η δυνατότητα να αυξηθεί το ρεύμα έχει σχεδόν αξιοποιηθεί πλήρως, αλλά οι πιο δύσκολες προκλήσεις σχετίζονται με την ποιότητα των συνδέσεων, με την σύνδεση του CdTe και των επαφών να μην είναι τόσο επιτυχής. Ωστόσο, μέχρι πρόσφατα, ο αριθμός των ενεργών επιστημόνων που ασχολούνται με την τεχνολογία των CdTe PV είναι μικρός. Η βελτίωση του ντόπινγκ στα CdTe και η αυξημένη κατανόηση των βασικών σταδίων επεξεργασίας (π.χ., ανακρυστάλλωση του χλωριούχου καδμίου και της επαφής) είναι το κλειδί για την πρόοδο. Δεδομένου ότι το τελλουριούχο κάδμιο έχει το βέλτιστο διάκενο ζώνης για τις συσκευές ενιαίων διασταυρώσεων, μπορεί να αναμένεται ότι η βελτίωση της αποτελεσματικότητας θα φτάσει πάνω από 20% (όπως ήδη έχουν δείξει τα CIS κράματα) θα πρέπει να είναι εφικτό στην πράξη και για τα κύτταρα CdTe. Μονάδες με αποτελεσματικότητα της τάξης του 15% θα είναι τότε εφικτές.



Σχήμα..18: υπέρστρωμα με δομή CdTe



➤ **CIGS :**

Τα CIGS είναι ένα από τα τρία κύρια thin-film της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας, οι άλλες δύο είναι το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) και το άμορφο πυρίτιο (a-Si). Όπως αυτά τα υλικά, τα CIGS στρώματα είναι αρκετά λεπτά για να είναι ευέλικτα, επιτρέποντας τους να κατατεθούν σε εύκαμπτα υποστρώματα. Ωστόσο, καθώς όλες αυτές οι τεχνολογίες συνήθως χρησιμοποιούν τεχνικές εναπόθεσης υψηλής θερμοκρασίας, η καλύτερη απόδοση προέρχεται κανονικά από τα κύτταρα που αποτίθενται επί υάλου. Ακόμη και τότε η απόδοση είναι επουσιώδης σε σχέση με τα σύγχρονα πάνελ με βάση το πολυπυρίτιο. Πρόοδοι σε χαμηλής θερμοκρασίας εναπόθεση των CIGS κυττάρων έχει διαγράψει ένα μεγάλο μέρος αυτής της διαφοράς απόδοσης, ακόμη και με ευέλικτα σχέδια. Η αγορά για τα thin-film φωτοβολταϊκά αυξήθηκε κατά 60% ετήσιο ρυθμό από το 2002 έως το 2007 και εξακολουθεί να αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς. Ως εκ τούτου, υπάρχει ένα ισχυρό κίνητρο για να αναπτυχθούν και να βελτιωθούν οι μέθοδοι εναπόθεσης για αυτές τις ταινίες, που θα επιτρέψει τη μείωση του κόστους και την αύξηση της απόδοσης.

➤ **Δισεληνοϊνδιούχος Χαλκός (CuInSe<sub>2</sub> ή CIS).**

Ο Δισεληνοϊνδιούχος Χαλκός έχει εξαιρετική απορροφητικότητα για την προσπίπτουσα ακτινοβολία αλλά παρόλα αυτά η απόδοση του με τις σύγχρονες μεθόδους κατασκευής του κυμαίνεται στο 11% (Παναγόπουλος, 2007). Είναι ένα λεπτό πολυκρυσταλλικό υλικό, όπου εργαστηριακά η απόδοση έχει επιτύχει μέγιστη τιμή απόδοσης 19,5% (Miles, 2006), η οποία είναι και η μεγαλύτερη που έχει επιτευχθεί μεταξύ των τεχνολογιών thin-film. Το πλεονέκτημα της τεχνολογίας αυτής είναι το χαμηλό κόστος κατασκευής της, ως τώρα ο πραγματικός βαθμός απόδοσης της τεχνολογίας αυτής είναι αρκετά μικρός, γύρω στο 10% (<http://www.selasenergy.gr>). Είναι ευαίσθητος στο ερυθρό και στο υπέρυθρο φάσμα του ηλιακού φάσματος, το οποίο δεν απορροφάται από το άμορφο πυρίτιο. Με την πρόσμιξη γάλλιου η απόδοση του μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο (CIGS). Το πρόβλημα που αναμένετε να υπάρξει είναι ότι το ίνδιο υπάρχει σε περιορισμένες ποσότητες στην φύση, παρ' όλα αυτά, τα επόμενα χρόνια αναμένετε το κόστος του να είναι αρκετά χαμηλότερο.

- **Αρσενικούχο Γάλλιο (GaAs).** Το Αρσενικό σαν υλικό στην φύση δεν είναι σπάνιο αλλά έχει υψηλό βαθμό τοξικότητας και θεωρείται μια εξαιρετικά επικίνδυνη ουσία για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Το Γάλλιο είναι ένα παραπροϊόν της ρευστοποίησης άλλων μετάλλων όπως το αλουμίνιο και ο ψευδάργυρος. Είναι πιο σπάνιο ακόμα και από τον χρυσό. Το αρσενικούχο γάλλιο έχει ενεργειακό διάκενο 1,43eV που είναι ιδανικό για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η απόδοση του στην μορφή πολλαπλών συνενώσεων GaInP/GaAs/Ge (multijunction) είναι η μεγαλύτερη ως τώρα που έχει επιτευχθεί και αγγίζει τον βαθμό απόδοσης 32% (Miles, 2006). Επίσης σαν υλικό είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες γεγονός που επιβάλλει σχεδόν την χρήση του σε εφαρμογές ηλιακών συλλεκτών. Ένα ακόμα πλεονέκτημα είναι το γεγονός ότι αντέχει σε πολύ υψηλές ποσότητες ηλιακής ακτινοβολίας, γεγονός το οποίο μαζί με την υψηλή του απόδοση το κάνει ιδανικό για διαστημικές εφαρμογές. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι το υπερβολικό κόστος του μονοκρυσταλλικού GaAs υποστρώματος (<http://www.selasenergy.gr>).
  
- **Νανοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά.**

Τα νανοκρυσταλλικά ηλιακά κύτταρα ή αλλιώς τα ηλιακά κύτταρα κβαντικών τελείων είναι κύτταρα, τα οποία βασίζονται σε νανοκρυστάλλους. Η τεχνολογία των νανοκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών εξελίσσεται με ραγδαίους ρυθμούς και διάφορα εργαστήρια στον κόσμο παρουσιάζουν συνεχώς νέες πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες (Τρυπαναγνωστοπούλου, 2010). Στο μέλλον τα φωτοβολταϊκά κβαντικών τελείων μπορούν να προσφέρουν διάφορα πλεονεκτήματα όπως ευκαμψία, χαμηλό κόστος, καθαρή πηγή ενέργειας και απόδοση έως και 65% (Ellingson et al., 2005).

#### **4.2. Μέθοδοι ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών πάνελ**

Δεδομένης της φύσης της συντήρησης των φωτοβολταϊκών συστημάτων, απαιτεί η αντικατάσταση μερικών από τα εξαρτήματα του συστήματος. Κατά συνέπεια, η διάρκεια ζωής του κάθε συστατικού και η πιθανή ανανέωση τους πρέπει να ληφθεί υπόψη, όταν μιλάμε για "φωτοβολταϊκά συστήματα EOL(End Of Life)". Η ανακύκλωση στο τέλος της διάρκειας ζωής τους συνεπάγεται στην πλήρη αποσυναρμολόγηση των φωτοβολταϊκών μονάδων και την εισαγωγή των επιμέρους τμημάτων σε επιμέρους ρεύματα ανακύκλωσης. Τα θέματα του τέλους της διάρκειας ζωής συμβαίνουν όχι μόνο στους τόπους εγκατάστασης μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα λειτουργίας, αλλά και νωρίτερα στην μονάδα παραγωγής, π.χ. μέσω ζημιών κατά την μεταφορά. Οι μηχανισμοί για τον χειρισμό στο τέλος του πρώτου κύκλου ζωής των προϊόντων των φωτοβολταϊκών θα μοιάζουν με αυτούς στο τέλος του κύκλου ζωής τους σε ό, τι αφορά τα συστατικά στοιχεία τους και τα υλικά τους. Έρευνα διεξάγεται σήμερα τόσο για τις τεχνολογίες που απαιτούνται για την πλήρη αποσυναρμολόγηση των φωτοβολταϊκών μονάδων, καθώς και τα logistics που είναι απαραίτητα για την εφαρμογή της εκ νέου επαναχρησιμοποίησης και για το σύστημα ανάκτησης των φωτοβολταϊκών προϊόντων στο τέλος της ωφέλιμης ζωής τους.

Είναι δύσκολο να προσδιοριστεί το τέλος της διάρκειας ζωής των φωτοβολταϊκών πάνελ, διότι υφίστανται σταδιακή εξασθένηση στην παραγωγή ισχύος. Συνήθως ο κατασκευαστής ισχυρίζεται το 80% της ονομαστικής ισχύος τους για 25 χρόνια. Όντας μια αναδυόμενη τεχνολογία, δεν υπάρχουν πολλά στοιχεία σχετικά με τη γήρανση που σχετίζεται με την τεχνολογία που χρησιμοποιείται σήμερα. Σε γενικές γραμμές, για την ηλεκτροδότηση των αγροτικών περιοχών, ο χρήστης χρειάζεται να επεκτείνεται με την πάροδο των ετών και οι απαιτήσεις της ισχύος των φωτοβολταϊκών αυξήθηκαν στο χρόνο. Οι νέες μονάδες τοποθετούνται δίπλα στις παλιές. Με αυτή την έννοια, είναι δύσκολο να αποφασίσει να αποσύρει τις παλιές όταν έχει περισσότερα δομοστοιχεία, αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, αν και παράγουν λιγότερη ενέργεια, παράγουν ακόμη ένα ορισμένο ποσό. Κατά συνέπεια, η συγκεκριμένη εγκατάσταση μπορεί να έχει φωτοβολταϊκά πάνελ που έχουν διαφορετική ώρα έναρξης λειτουργίας και θα γερνούν σε διαφορετικό χρόνο. Οι φωτοβολταϊκές γεννήτριες δεν μπορούν να παροπλιστούν σε δημοτικούς χώρους υγειονομικής ταφής, λόγω της μικρής ποσότητας των ρυθμιζόμενων υλικών (Cd, Pb, Se). Κατά συνέπεια,

η ανακύκλωση θεωρείται ως ο πιο βιώσιμος τρόπος αντιμετώπισης των EOL φωτοβολταϊκών συστοιχιών.

Η ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών μονάδων είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο. Τα διάφορα σχέδια και οι διαδικασίες παραγωγής καθορίζουν τα μέσα της αποσυναρμολόγησης της μονάδας και του διαχωρισμού της στρώσης.

Μέχρι τώρα, οι Φωτοβολταϊκές μονάδες έχουν ως επί το πλείστον θεωρηθεί ως βιομηχανικά ή αστικά απόβλητα. Έτσι αντιμετωπίζονται όπως το γυαλί ή τα υλικά κατασκευών και κατεδαφίσεων. Λαμβάνοντας υπόψη ότι εγκατεστημένος ροές ανακύκλωσης για τα μέταλλα και το γυαλί υπάρχουν, οι κυψέλες και οι πλακέτες δεν μπορούν να ανακτηθούν από αυτές τις διαδικασίες. Σε μια κοινή μονάδα διάθεσης, οι μονάδες σε γενικές γραμμές αποσυναρμολογούνται χειροκίνητα. Αφαιρούνται τα Πλαίσια, τα καλώδια και το γυαλί. Το υπόλοιπο υλικό είτε απορρίπτεται ή αποτεφρώνεται (PVcycle). Ο Fthenakis (2000) επισημαίνει ότι, η αρθρωτή κατασκευή των PVs, θεωρητικά, προσφέρεται για ανακατασκευή. Ωστόσο, οι τεχνολογίες ένωσης που χρησιμοποιούνται, που δημιουργήθηκαν ειδικά για την προώθηση του απόρθητου και της μακροζωίας, δρουν σε αντίθεση με τον σκοπό αυτό. Ως εκ τούτου, σε καμία περίπτωση δεν είναι βέβαιο ότι ένα φωτοβολταϊκό πάνελ PV μπορεί, υπό τους παρόντες περιορισμούς του σχεδιασμού, να αποδομείται και να ανακατασκευάζεται, χωρίς περαιτέρω και υπερβολική βλάβη στη μονάδα. Υπό την έννοια αυτή, η ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών είναι πολύπλοκη λόγω δύο ζητημάτων: (i) εν γένει της ανακύκλωσης που περιλαμβάνει ένα σύνθετο πλέγμα των λειτουργικών και επιμέρους υλικών συστημάτων και (ii) η ανακύκλωση των ΦΒ συστοιχιών είναι πιο πολύπλοκη, λόγω των δεκαετιών-μακρών διαστημάτων μεταξύ της εγκατάστασης και της απόρριψης των μονάδων, τη χαμηλή συγκέντρωσή τους σε πολύτιμα υλικά, και τη γεωγραφική διασπορά τους (Fthenakis, 2000). Οι δύο κύριες στρατηγικές που προβλέπονται από τον Fthenakis (2000) στις δύο από αυτές: το πλαίσιο και το κουτί σύνδεσης αποσυναρμολογούνται και ανακτώνται, το αιθυλένιο οξικό βινύλιο (EVA), θα μπορούσε να ανακτηθεί με τεμαχισμό. Η πρώτη στρατηγική βασίζεται στην υδρομεταλλουργία και είναι ειδικά προσαρμοσμένη για αποκεντρωμένες λειτουργίες σε αυτή την περίπτωση, η απογύμνωση των μετάλλων όπου χωρίζει τα μέταλλα από το γυαλί (το οποίο ανακτάται) και αυτό το διαχωρισμένο μέταλλο διαχωρίζεται περαιτέρω χρησιμοποιώντας υδρομεταλλουργικούς διαχωρισμούς. Η άλλη στρατηγική βασίζεται στην τήξη του συνόλου της διάταξης (το γυαλί λόγω της περιεκτικότητας του σε διοξείδιο του πυριτίου βοηθά στις

συντηκτικές εργασίες), στους φούρνους, οι άνοδοι συλλέγουν τον τετηγμένο χαλκό και τα μέταλλα διαλύονται σε αυτό, αυτές οι άνοδοι υφίστανται περαιτέρω επεξεργασία στο διυλιστήριο χαλκού. Το κύριο μειονέκτημα της δεύτερης στρατηγικής είναι η διασπορά των ενεργειών, οι μικρές ποσότητες και το υψηλό κόστος μεταφοράς κάνει αυτή την επιλογή σχετικά ακριβή.

Σύμφωνα με τους Jungbluth και Tuchschnid (2007), πραγματικές εμπειρίες εξακολουθούν να λείπουν σχετικά με την ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών, μέχρι στιγμής οι μικρές ποσότητες των κατεστραμμένων πάνελ αντιμετωπίζονται με αποτέφρωση ή σε χώρους υγειονομικής ταφής. Από μια άποψη η AKZ (Ανάλυση του Κύκλου Ζωής) από τους Payet και Pedrazzini, (2009) μελέτησαν δύο πιθανά σενάρια ανακύκλωσης: (i) την λείανση και τον καθαρισμό, και (ii) την επανενεργοποίηση της επιφάνειας. Στην πρώτη περίπτωση βρέθηκε ότι για τον δεύτερο κύκλο της φωτοβολταϊκής γεννήτριας οι πόροι που χρησιμοποιούνται είναι χονδρικά 50% των χρησιμοποιούμενων στον πρώτο κύκλο, ενώ για την επανενεργοποίηση μόνο το 20%.

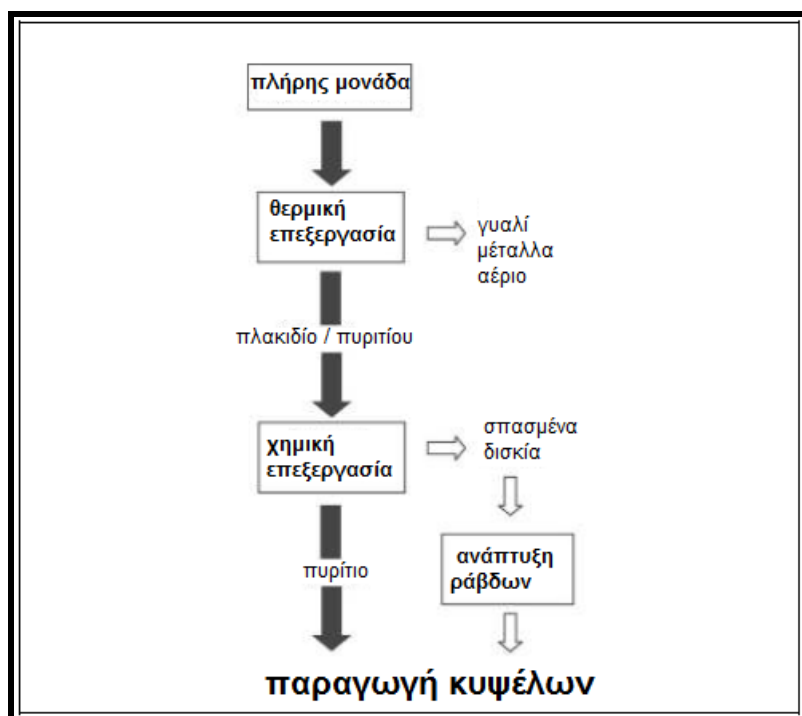
Οι διεργασίες για την ανάκτηση του δίσκου πυριτίου ή των στρωμάτων του ημιαγωγού μπορούσαν να καθοριστούν, π.χ. από την Deutsche Solar είναι υπό ανάπτυξη (π.χ. SENSE). Μέχρι στιγμής, υπάρχουν δύο εγκαταστάσεις που ανακυκλώνουν τις φωτοβολταϊκές μονάδες σε βιομηχανικό επίπεδο: Sunicon / Deutsche Solar (SolarWorld) για όλους τους τύπους των κρυσταλλικών και Firstsolar για τις CdTe μονάδες.

### 4.3. Διάφορες Μέθοδοι ανακύκλωσης

#### 4.3.1. Deutsche Solar

##### 4.3.1.1. Ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών κρυσταλλικού πυριτίου

Στην Deutsche Solar μια πιλοτική μονάδα έχει εγκατασταθεί το 2004, προκειμένου να αναπτυχθεί μια λύση για την ανακύκλωση του κρυσταλλικού πυριτίου (βλέπε σχήμα 19). Στόχος είναι να ανακτήσουν τα δισκία πυριτίου που μπορούν να υποστούν επανεπεξεργασία για την παραγωγή νέων ηλιακών κυψέλων στη συνέχεια.



Σχήμα 19: Αρχή της διαδικασίας της ανακύκλωσης στην Deutsche Solar AG

Η διαδικασία ανακύκλωσης περιλαμβάνει δύο κύρια στάδια (Bombach et.al. 2005):

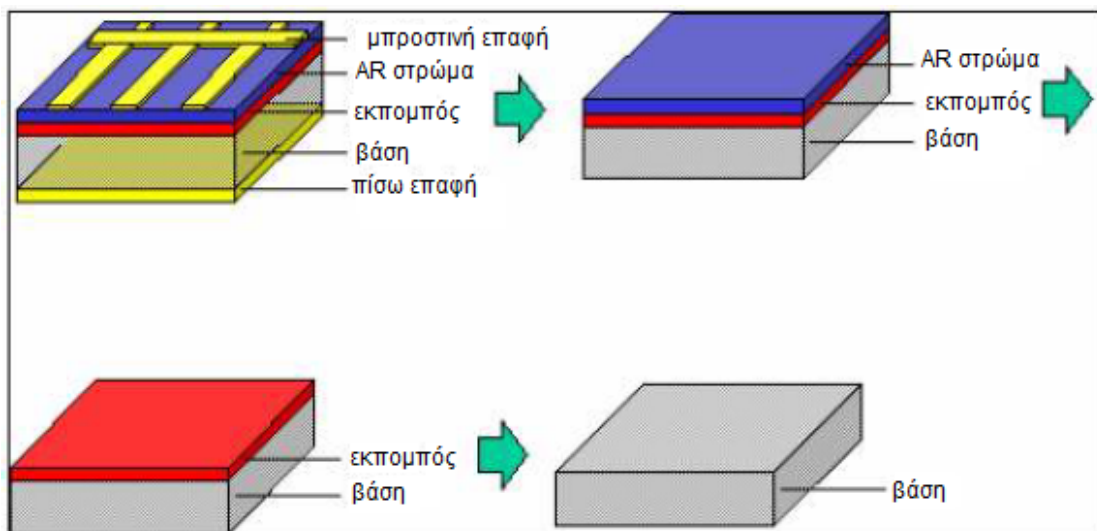
Πρώτον τα πλαστικά στρώματα (EVA, tedlar) καίγονται σε υψηλή θερμοκρασία. Η διαδικασία είναι σχεδιασμένη για την προστασία των υλικών των ημιαγωγών σε θερμοκρασίες των 600 ° C (PVcycle). Στη συνέχεια, η κυψέλη πρέπει να διαχωριστεί με το χέρι, το γυαλί και τα

μέταλλα μπορούν να τροφοδοτηθούν απευθείας στα κοινά κυκλώματα ανακύκλωσης τους (βλ. Σχήμα 20).



Σχήμα 20: αποσύνθεση μονάδας μέσω θερμικής επεξεργασίας της Deutsche Solar (πηγή: PVcycle)

Στο δεύτερο στάδιο, η απομονωμένη κυψέλη πρέπει να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου να επανακτηθεί ένας καθαρός δίσκος πυριτίου (βλ. Σχήμα 21). Στη συνέχεια η μεταλλοποίηση, η αντιανακλαστική επίστρωση και η ρη-διασταύρωση απομακρύνονται μέσω χάραξης, ακολουθούμενη από φινίρισμα της επιφάνειας αφήνοντας ένα πλακίδιο που - αν είναι άθικτο - θα μπορούσε να υποβληθεί σε επεξεργασία για κατασκευαστεί μια νέα ηλιακή κυψέλη . Έως το 98% των ανέπαφων κυψέλων μπορούν να ανακτηθούν με την διαδικασία αυτή (PVcycle).



Σχήμα 21: Σχηματική διαδικασία ανάκτησης του πλακιδίου από τις ηλιακές κυψέλες στην Deutsche Solar (πηγή: PVcycle)

Τα σπασμένα δισκία πυριτίου επιστρέφουν στη διαδικασία διύλισης (π.χ. καλλιέργειας ράβδων), όπου καταστρέφονται και τήκονται.

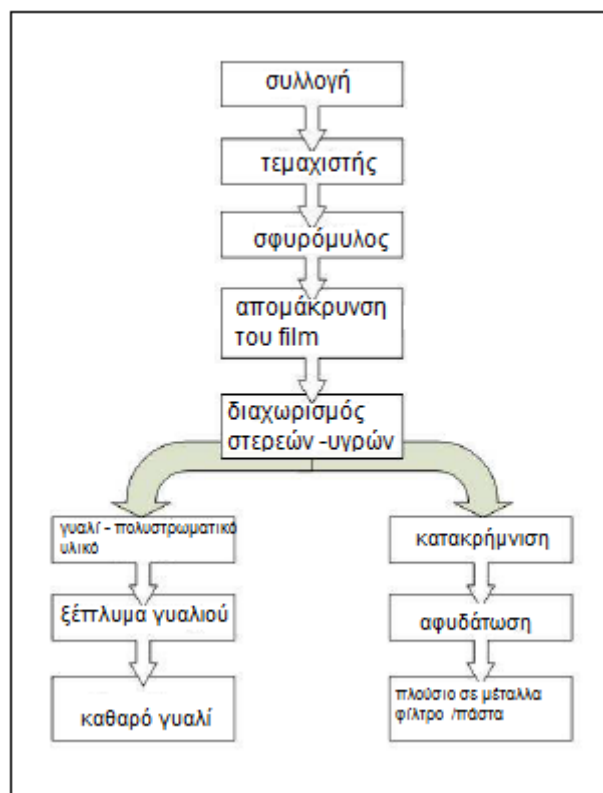
Η απόδοση των ανακτηθέντων κυψέλων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο, τον σχεδιασμό και την κατάσταση των μονάδων (ζημιές, θραύση κρυστάλλων, ελάττωμα ελασμάτων...) πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία. Οι παράγοντες που επιδρούν είναι ο τύπος του φύλλου, ο τύπος του κρυστάλλου και οι διαστάσεις των ενσωματωμένων κυψέλων, το υλικό και η διάσταση των δεσμών και η ποιότητα της συγκόλλησης.

#### **4.3.1.2. Ανακύκλωση των thin film φωτοβολταϊκών μονάδων**

Η πρώτη και μοναδική μονάδα με δυνατότητα να ανακυκλώνονται οι thin film φωτοβολταϊκές κυψέλες έχει κατασκευαστεί από την First Solar στην Φρανκφούρτη (Oder) στην Γερμανία. Η εταιρεία έχει δημιουργήσει υπηρεσίες πλήρους απόσυρσης και αποκατάστασης για τους πελάτες της.

Οι φωτοβολταϊκές μονάδες που επιστρέφουν μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους συλλέγονται από την First Solar και εν συνεχεία αποσυντίθεται για να διατηρηθεί το καθαρό γυαλί και τα υλικά των ημιαγωγών (βλέπε σχήμα 22).





Σχήμα 22: Ροή Ανακύκλωσης στην First Solar

Οι πελάτες επιστρέφουν τις απόβλητες μονάδες τους στο εργοστάσιο ανακύκλωσης της First Solar. Η συσκευασία και η μεταφορά παρέχεται από την εταιρεία. Εκεί, οι μονάδες θραύονται σε μεγάλα κομμάτια μέσα σε έναν τεμαχιστή. Σε ένα σφυρόμυλο, το γυαλί συνθλίβεται σε μικρά κομματάκια όπου η πλαστικοποίηση απομακρύνεται (EVA) .

Με αργή περιστροφή των υπολειμμάτων σε ένα οξύ εκπλύσεως, διαχωρίζονται οι στιβάδες του ημιαγωγού. Το γυαλί κατόπιν απομακρύνεται από το υγρό και υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία. Τα υπολείμματα του ελάσματος και το υλικό των ημιαγωγών διηθείται αφήνοντας το 90% του γυαλιού σε καθαρή κατάσταση.

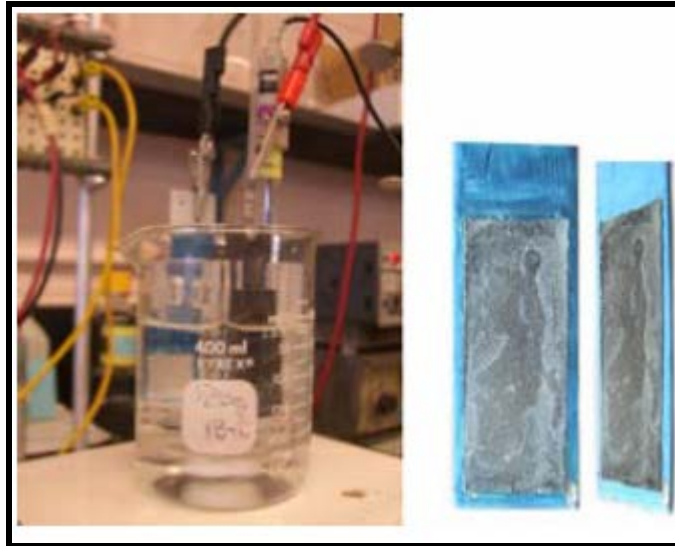
Το πλούσιο σε μέταλλο υγρό ,καταβυθίζεται και συμπυκνώνεται με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία πλούσια σε μέταλλα διηθητική πάστα που μπορεί να επεξεργαστεί περαιτέρω από ένα τρίτο μέρος για να ανακτηθεί το 95% του υλικού ημιαγωγών για χρήση σε νέες φωτοβολταϊκές κυψέλες ή άλλα προϊόντα (First Solar 2008).

#### 4.3.2. Ανακύκλωση CdTe φωτοβολταϊκών: Ανάκτηση του καδμίου και του τελλουρίου

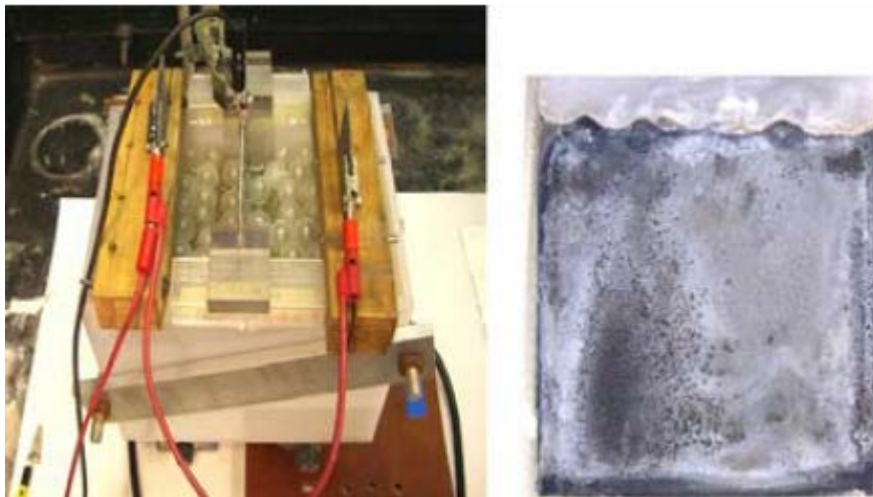
Πειραματική έρευνα σχετικά με τα θραύσματα CdTe από την κατασκευή των φωτοβολταϊκών που έχει διεξαχθεί στα πλαίσια της έρευνας από Fthenakis V.M. et.al. [22], έχει δείξει έναν πολύ αποτελεσματικό διαχωρισμό του Te από το Cd και άλλων στοιχείων στη φωτοβολταϊκή μήτρα. Τα βασικά βήματα της μεθόδου είναι η σύνθλιψη των CdTe φωτοβολταϊκών και η έκπλυση των θραυσμάτων με ένα ορυκτό οξύ (θειικό) / μίγμα διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου για τη δημιουργία ενός διαλύματος που είναι πλούσιο σε κάδμιο, τελλούριο, χαλκό και σίδηρο. Το διάλυμα περνά στη συνέχεια διαδοχικά μέσω μιας στήλης ρητίνης χηλικοποίησης για την αφαίρεση του χαλκού και μιας στήλης ρητίνης ανταλλαγής κατιόντων για την αφαίρεση του καδμίου και του σιδήρου.

##### ➤ **ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ**

Η στήλη ανταλλαγής κατιόντων συγκράτησης καδμίου εκλούζεται με ένα μικτό διάλυμα θειικού οξέος / θειικού νατρίου για τη δημιουργία ενός διαλύματος πλούσιου σε κάδμιο από το οποίο το κάδμιο ανακτάται μέσω ηλεκτροεξαγωγής πάνω σε ένα μεταλλικό φύλλο. Το διάλυμα περιέχει περίπου 15 έως 30 g / L και Cd ppm συγκεντρώσεις των Al, Fe, Zn, Cu, Pb, Na και Ca. Μια σειρά πειραμάτων που διεξήχθησαν σε μια μικρής κλίμακας συσκευή (π.χ., 200 ml) για τη βελτιστοποίηση της πυκνότητας ρεύματος και την απόδοση ρεύματος για σταθερή εναπόθεση του καδμίου και για χαμηλό κόστος λειτουργίας. Αυτά τα πειράματα παρήγαγαν φύλλα 2 cm επί 4 cm (Σχήμα 23α). Η σταθερότητα της κατάθεσης βαθμολογήθηκε ποιοτικά σε μια κλίμακα από το 1 έως 10 μέσω οπτικής παρατήρησης, με υψηλότερες βαθμολογίες για τις καταθέσεις που είχαν τους λιγότερους δενδριτικούς σχηματισμούς και ήταν ευκολότερες για το χειριστή να τις αφαιρέσει από τις καθόδους. Η τρέχουσα απόδοση είχε προσδιοριστεί με τη χρησιμοποίηση του νόμου του Faraday. Πειράματα που έγιναν σε μεγαλύτερης κλίμακας κύτταρα (δηλαδή, 5 L), παρήγαγαν φύλλα 11 cm επί 11 cm (Σχήμα 23β)



Σχήμα 23(α) μικρή συσκευή ηλεκτροξεαγωγής και καταθέσεις Cd

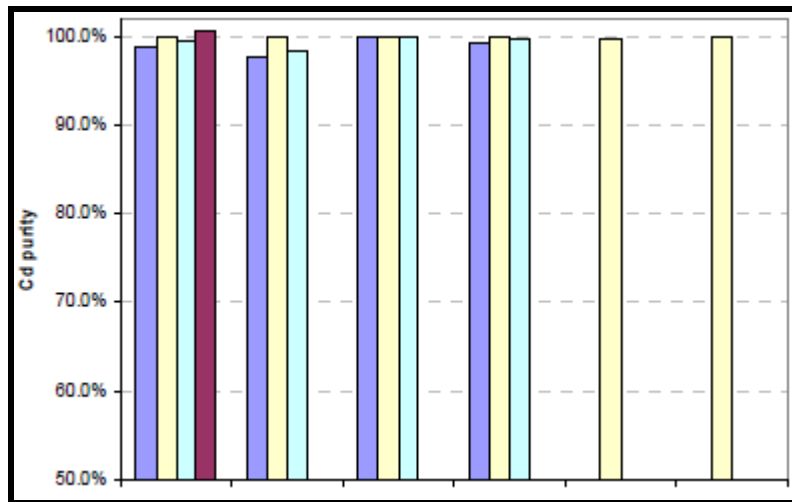


Σχήμα 23(β) : μεγάλη συσκευή ηλεκτροξεαγωγής και καταθέσεις Cd

### ➤ **Χαρακτηρισμός των καταθέσεων**

Η καθαρότητα των καταθέσεων προσδιορίστηκε με την διαλυτοποίηση των τμημάτων αυτών σε νιτρικό οξύ και η μέτρηση της συγκέντρωσης στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε μέσω συμπλεγματομετρικής ογκομέτρησης στο Columbia University και μέσω ανάλυσης επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP) στο Brookhaven National Laboratory. Η αβεβαιότητα της ανάλυσης ICP (π.χ. ~ 3%) ήταν υπερβολικά υψηλή για να υπάρξει ακριβής προσδιορισμός της καθαρότητας του Cd που βασίζεται στην ανάλυση του Cd μόνο. Ο πιο ακριβής προσδιορισμός καθαρότητας που ελήφθη από μέτρηση με την ανάλυση ICP των συγκεντρώσεων όλων των δευτερευόντων στοιχείων στο διάλυμα (π.χ., Al, Fe, Zn, Cu, Pb, Na, Ca), και αφαιρώντας τα από το σύνολο. Τα αποτελέσματα αυτής της αφαιρετικής ανάλυσης επιβεβαιώθηκαν με συμπλοκομετρική ογκομέτρηση του Cd. Οι σταθερές αποθέσεις

δείχθηκαν να αποτελούνται σταθερά από περισσότερο από 99% κάδμιο και οι περισσότερες από αυτές είχαν καθαρότητα Cd μεγαλύτερη από 99,5% (Σχήμα 24).



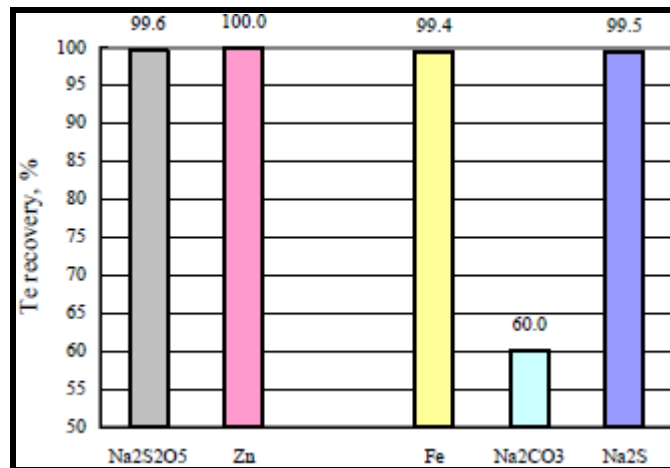
Σχήμα 24: ανάλυση καθαρότητας Cd των διαφόρων πειραμάτων

#### ➤ **Ανάκτηση τελλουρίου**

Το εκρέον διάλυμα από τον διαχωρισμό ανταλλαγής ιόντων βρέθηκε να περιέχει περίπου 1000 ppm τελλούριο. Για να ανακτηθεί το τελλούριο από το διάλυμα έκπλυσης, έχουν διερευνηθεί διάφορες μέθοδοι καθίζησης. Που περιλαμβάνουν:

- καταβύθιση τελλουρίου ως διοξείδιο του τελλουρίου χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του νατρίου ή ανθρακικό νάτριο,
- καταβύθιση του τελλουρίου ως σουλφίδιο τελλουρίου χρησιμοποιώντας θειούχο νάτριο
- μείωση / καταβύθιση του τελλουρίου ως μεταλλικό τελλούριο χρησιμοποιώντας ψευδάργυρο ή μεταλλικό σίδηρο
- μείωση / καταβύθιση του τελλουρίου ως ένα μεταλλικό άλας χρησιμοποιώντας μεταδιθειώδες νάτριο.

Σε όλες αυτές τις διαδικασίες, το ανακτημένο τελλούριο ήταν σε μορφή λεπτής σκόνης. Στοιχειακή ανάλυση των υδατικών διαλυμάτων χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο ICP έδειξε αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης από 60% έως 100% (Σχήμα 25).



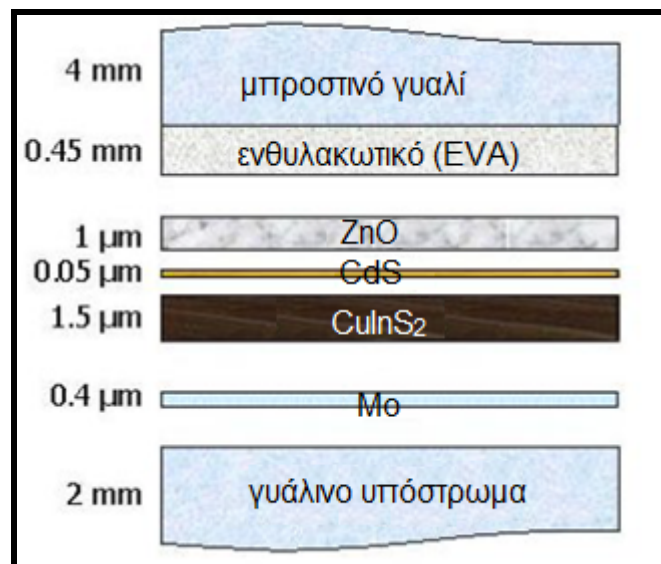
Σχήμα 25: Ανάκτηση τελλουρίου μέσω αντιδραστικής καθίζησης

Μειώσεις με ψευδάργυρο και σίδηρο διεξήχθησαν σε χαμηλό pH (<1,0) και οδήγησαν σε υψηλή ανάκτηση του τελλουρίου. Η μείωση με ψευδάργυρο ήταν η καλύτερη από τις άλλες δύο, μειώνοντας τη συγκέντρωση του τελλουρίου στο τελικό διάλυμα έκπλυσης σε λιγότερο από 1,0 mg / L το αποτέλεσμα ήταν ένα προϊόν που αποτελούταν ουσιαστικά μόνον από στοιχειακό τελλούριο, όπως επιβεβαιώθηκε με περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη (XRD) και X-Ray Φασματομετρία (XRF). Η μείωση με μεταδιθειώδες Νάτριο πρέπει να διεξάγεται σε υψηλότερο pH (π.χ., 3.5) για να επιτευχθεί μια υψηλή ανάκτηση του τελλουρίου. Ωστόσο, ένα υψηλό pH καθιζάνει το διοξείδιο του τελλουρίου, αποδίδοντας ένα μίγμα μεταλλικού τελλουρίου και διοξειδίου του τελλουρίου. Επίσης, μερικό SO<sub>2</sub> παράγεται με αυτή τη μέθοδο. Περισσότερες έρευνες και ποσοτικές αναλύσεις καθαρότητας βρίσκονται σε εξέλιξη.

### 4.3.3. Μέθοδος της RESOLVED

#### ➤ Το πρόβλημα με την ανακύκλωση των Thin Film φωτοβολταϊκών μονάδων

Τα στρώματα ημιαγωγών είναι ένα σημαντικό συστατικό των Thin Film κυττάρων βασισμένα στο τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) ή χαλκού ινδίου δισεληνίδιο / δισουλφιδίου (CIS). Αυτές οι πολύ λεπτές ταινίες <3 μm είναι έγκλειστες μεταξύ δύο γυάλινων πλακών. Για να ανακτηθούν οι πολύτιμες αυτές ταινίες, η μονάδα πρέπει να αποσυναρμολογηθεί. Οι απελευθερωμένοι ημιαγωγοί μπορούν να αφαιρεθούν στη συνέχεια. Τα τελευταία βήματα της μεθόδου αυτής είναι ο εμπλουτισμός των πολύτιμων υλικών και ο καθαρισμός των μετάλλων.

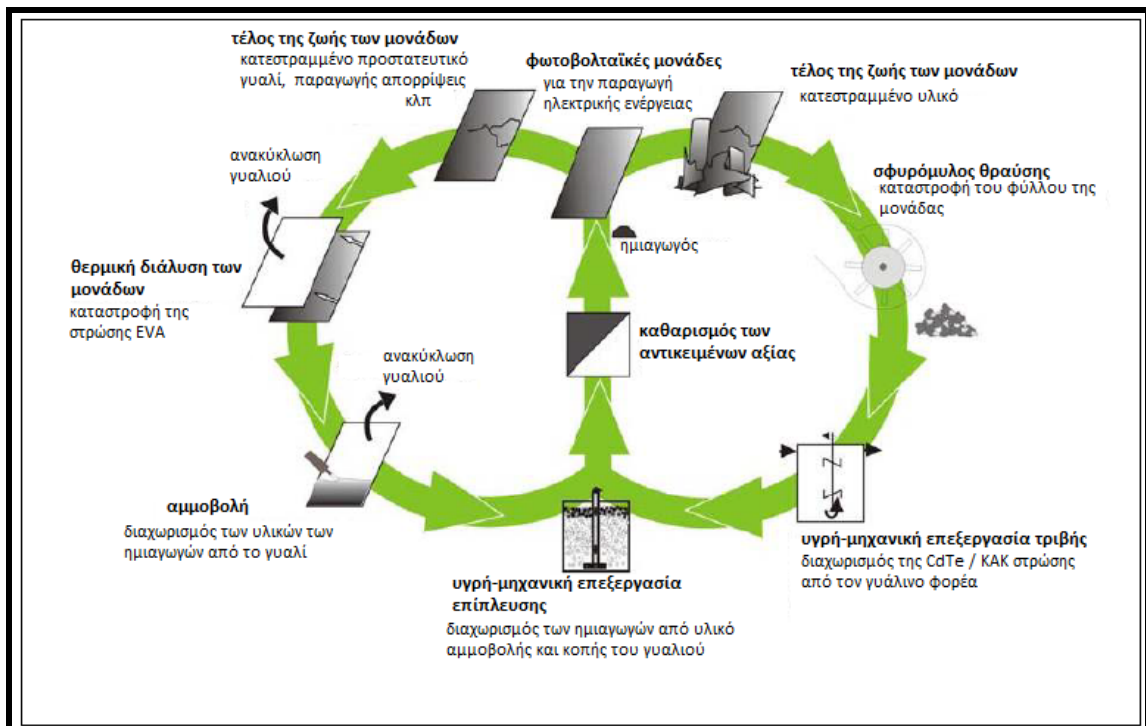


Σχήμα 26 : σχηματικός σχεδιασμός μιας μονάδας CIS (Πηγή: Sulfurcell)

#### ➤ Τεχνική λύση

Εξετάστηκαν και οι δύο περιπτώσεις – κυψέλες με και χωρίς θραυσμένο γυαλί - μια "αμφίδρομη" στρατηγική ανακύκλωσης κλειστού βρόχου αναπτύχθηκε. Σύμφωνα με τον αριστερό βρόχο, η δυνατότητα ανακύκλωσης για τις ενότητες χωρίς θραυσμένο γυαλί (ως επί το πλείστον απανωτές στρώσεις με επικάλυψη γυαλιού μπροστά, το οποίο αναφέρεται ως υπό-ενότητα) αποδείχθηκε. Στο πρώτο στάδιο του τέλους του κύκλου ζωής του, το πάνελ αποσυναρμολογείται θερμικά για να απελευθερωθούν τα στρώματα του ημιαγωγού στο μπροστινό γυαλί. Το βήμα της θερμικής διάλυσης μπορεί επίσης να παραλειφθεί στην περίπτωση που υπάρχει ελαττωματική επικάλυψη

στις υπό-ενότητες. Οι πολύτιμες ταινίες ημιαγωγών μπορούν να αφαιρεθούν μέσω αμμοβολής κενού από την μήτρα υάλου στο δεύτερο στάδιο. Το γυάλινο υπόλειμμα της αμμοβολής από το μπροστινό και το πίσω γυαλί, απολυμαίνεται και δίνεται για την συμβατική ανακύκλωση γυαλιού. Τα υπολείμματα της αμμοβολής περιέχουν : τον ημιαγωγό, καθώς και τα λειαντικά από την αμμοβολή και τα υπολείμματα γυαλιού, όπου αργότερα αντιμετωπίζονται με υγρές -μηχανικές διεργασίες, όπως η επίπλευση για τον εμπλουτισμό των πολύτιμων υλικών (CdTe ή CIS) σε ένα προ-συμπύκνωμα. Ο δεξιός βρόχος επεξεργάζεται όλα τα είδη των αποβλήτων της ΦΒ μονάδας, συμπεριλαμβανομένων και των σπασμένων κομματιών γυαλιού. Η επεξεργασία των μικρών κομματιών από τις σπασμένες ενότητες είναι σχεδόν αδύνατη χρησιμοποιώντας το αριστερό βρόχο . Αυτή η τεχνολογία περιλαμβάνει θραύση όλων (κατεστραμμένων και άθικτων) PV-υλικών σε έναν μύλο, υγρή μηχανική κατεργασία του θρυμματισμένου υλικού με τριβή και τον διαχωρισμό των υπολειμμάτων των ημιαγωγών με υγρές-μηχανικές μεθόδους. Η σύνθλιψη στο μύλο δεν παράγει μόνο μικρά σωματίδια, αλλά και οδηγεί στην επιπλέον καταστροφή της ένωσης της μονάδας. Στο θρυμματισμένο υλικό, μεγάλα κομμάτια του EVA-φύλλου είναι παρόντα, εκτός από τα γυάλινα σωματίδια διαφορετικού μεγέθους με τις ταινίες ημιαγωγών επί της επιφανείας τους. Ο εμπλουτισμός ακολουθεί τον αριστερό βρόχο κατά μήκος των γραμμών με υγρή-μηχανική κατεργασία.



Σχήμα 27: RESOLVED στρατηγική ανακύκλωσης κλειστού βρόχου

Η δεξιός βρόχος που φαίνεται στο σχήμα 27 θεωρεί ότι όλα τα είδη των αποβλήτων προέρχονται από κατεστραμμένες μονάδες όπως τα θραύσματα γυαλιού. Σε έναν σφυρόμυλο οι εν λόγω μονάδες συνθλίβονται σε μικρά κομμάτια τα οποία στη συνέχεια υπόκεινται σε υγρή-μηχανική επεξεργασία (εσωτερική τριβή) προκειμένου να διαχωριστούν οι στοιβάδες των ημιαγωγών από το γυαλί -φορέα.

Ο αριστερός βρόχος στο σχήμα 27 απεικονίζει τα στάδια της μεθόδου για την ανακύκλωση ολόκληρων των μονάδων ή υπομονάδων που είναι δομικά ανέπαφες εκτός του κατεστραμμένου προστατευτικού γυαλιού. Μέσω μιας θερμικής διεργασίας διάλυσης η EVA καίγεται σε θερμοκρασίες 450-500 ° C αφήνοντας δύο μονές γυάλινες πλάκες με την στρώση των ημιαγωγών στο μπροστινό μέρος (CdTe) ή το πίσω μέρος του γυαλιού (CIS). Κατά την διαδικασία της αμμοβολής κενού (βλέπε σχήμα 28) , το υλικό των ημιαγωγών διαχωρίζεται από το γυαλί.

#### **4.3.3.1. Ανακύκλωση ολόκληρων ενοτήτων ή υπό-ενοτήτων**

##### **I. Η προ-επεξεργασία με Θερμική Διάλυση:**

Το ενθυλακωτικό αιθυλενικό οξικό βινύλιο (EVA) καταστρέφεται σε θερμοκρασίες 450 - 500 ° C. Η θερμική επεξεργασία οδηγεί σε δύο μονές γυάλινες πλάκες με τους ημιαγωγούς στο μπροστινό γυαλί (CdTe) ή στο πίσω γυαλί (CIS) για τη επεξεργασία μέσω αμμοβολής που έχει σαν αποτέλεσμα μια καθαρή πλάκα από γυαλί. Η προ-επεξεργασία δεν ισχύει για τις επιμέρους υπό-ενοότητες που δεν ενθυλακώνονται

##### **II. Ανάκτηση των Αντικειμένων αξίας μέσω αμμοβολής κενού:**

Η αμμοβολή κενού είναι μια ειδική τεχνική που χρησιμοποιεί αμμοβολή υπό κενό αντί της πίεσης του αέρα, η οποία είναι πιο ήπια για την επιφάνεια του γυαλιού από την κλασική αμμοβολή, η οποία χρησιμοποιείται συνήθως για την επεξεργασία των άκρων κατά την παραγωγή της κυψέλης. Στη διαδικασία αυτή, δημιουργείται ένα κενό αέρος σε ένα περιορισμένο τμήμα της επιφάνειας της κυψέλης και ως αποτέλεσμα, το υλικό μέσο της αμμοβολής χτυπά την επιφάνεια με υψηλή ενέργεια. Μαζί με το thin-film υλικό το υλικό της αμμοβολής άμεσα εκκενώνεται μέσω αναρρόφησης με την χρήση μιας βιομηχανικής σκούπας αναρρόφησης. Με τη διαδικασία αυτή,



προλαμβάνονται οι εκπομπές σκόνης. Το υλικό της αμμοβολής μπορεί να αποτελείται από ένα ευρύ φάσμα συμβατικών υλικών (π.χ., κορούνδιο, γυάλινες χάντρες, κλπ).



Σχήμα 28: Κάλυμμα αμμοβολής κενού (RESOLVED 2007)

#### **4.3.3.2. Ανακύκλωση όλων των ενοτήτων συμπεριλαμβανομένων και των θραυσμένων**

##### ➤ **Προ-επεξεργασία με σύνθλιψη:**

Η σύνθλιψη των ενοτήτων στο μύλο παράγει μικρά σωματίδια και οδηγεί στην καταστροφή της ενώσεως της ενότητας, η μεμβράνη που περιέχει τους ημιαγωγούς απελευθερώνεται μέσω της υγρής-μηχανικής επεξεργασίας. Στο θρυμματισμένο υλικό, μεγάλα κομμάτια του EVA-φύλλου είναι παρόντα, καθώς και γυάλινα σωματίδια διαφόρων μεγεθών, τα οποία περιέχουν ένα στρώμα ημιαγωγών επί της επιφανείας τους.

##### ➤ **Ανάκτηση των πολύτιμων υλικών μέσω της επεξεργασίας Υγρής Μηχανικής τριβής:**

Ο τεχνολογικός στόχος της φθοράς μέσω της υγρής επεξεργασίας είναι η απελευθέρωση των ημιαγωγών και ο διαχωρισμός των ημιαγωγών από τα συστατικά του γυαλιού. Ο διαχωρισμός απαιτεί την εφαρμογή ενέργειας, η οποία δημιουργεί την ροή ενός ρευστού και μια κίνηση (δυνάμεις διάτμησης και τριβής) μεταξύ των σωματιδίων. Αρχικά, οι έρευνες έγιναν με ένα μίξερ γυροσκοπικών-τροχών. Για την επίδειξη της υγρής-μηχανικής διαδικασίας συσκευές ανάμιξης με περιστρεφόμενο αναδευτήρα της εταιρίας Maschinenfabrik Gustav Eirich έχουν χρησιμοποιηθεί. Αυτά τα μίξερ συνήθως

χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της πλύσης του εδάφους για τον διαχωρισμό των τοξικών ουσιών από τα σωματίδια του εδάφους. Ένα παρόμοιο αποτέλεσμα είναι επιθυμητό για τον διαχωρισμό της thin film μεμβράνης από το γυαλί εντός της ανακύκλωσης της ενότητας. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της διαδικασίας αυτής είναι ότι δεν υπάρχει καμία χρήση χημικών ουσιών κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, καθώς μόνο η προσθήκη νερού είναι απαραίτητη.



Σχήμα 29: Μίξερ που χρησιμοποιείται για τη διαδικασία τριβής( Eirich Intensive Mixer 150L )

### ***Επίπλευση, Καθαρισμός και διαδικασία ανάλυσης***

Τα προϊόντα από τις δύο οδούς ανακύκλωσης (δηλαδή θερμικής διάλυσης ακολουθούμενη από την αμμοβολή και της σύνθλιψης ακολουθούμενη από την τριβή) στη συνέχεια αντιμετωπίζονται με επίπλευση για τον διαχωρισμό του υλικού των ημιαγωγών από το γυαλί. Η επίπλευση είναι μια υγρή-μηχανική τεχνολογία επεξεργασίας που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία εξόρυξης μεταλλευμάτων για την συγκέντρωση ή τον διαχωρισμό των ορυκτών από τον άνθρακα.

➤ **Εμπλουτισμός των πολύτιμων υλικών με επίπλευση:**

Η διαδικασία της επίπλευσης είναι μία μέθοδος για τον διαχωρισμό των σωματιδίων από ένα μίγμα που αποτελείται από διάφορα υλικά μέσω της συλλογής των σωματιδίων επί της επιφανείας φυσαλίδων. Η επίπλευση έχει επιλεχθεί για τον διαχωρισμό του υλικού των ημιαγωγών από το υπόλοιπο μίγμα των σωματιδίων για την λήψη ενός προ-συμπύκνωματος για τον τελικό καθαρισμό. Αυτό επιτυγχάνετε κάνοντας την επιφάνεια των ημιαγωγών υδρόφοβη, έτσι ώστε να μπορούν να απορροφηθούν από τις φυσαλίδες και θα αναδυθούν στην επιφάνεια με την μορφή αφρού . Τα γυάλινα σωματίδια θα πρέπει να εξαναγκαστούν να παραμείνουν στο νερό. Το προϊόν της επίπλευσης που περιέχει τα πολύτιμα υλικά στη συνέχεια αφαιρείται υπό την μορφή αφρού. Τα υπολείμματα του γυαλιού παραμένουν στο κάτω μέρος του κελιού επίπλευσης.



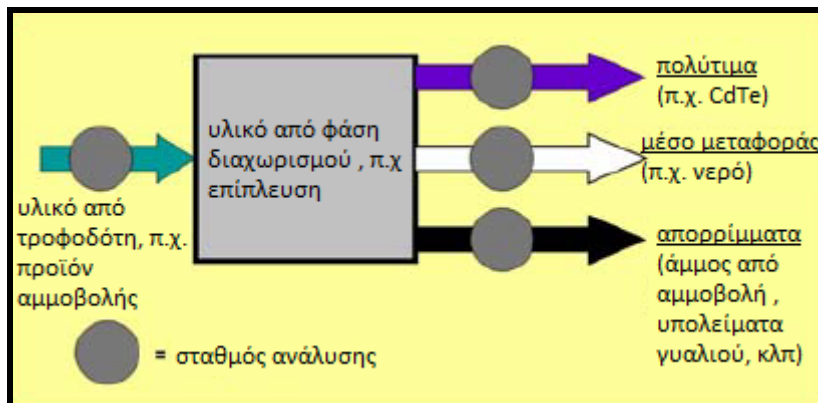
Σχήμα 30: κελί επίπλευσης 1L

➤ **Καθαρισμός με Υδρομεταλλουργία:**

Η παραγωγή ημιαγωγών για φωτοβολταϊκές εφαρμογές απαιτεί εξαιρετικά υψηλής καθαρότητας υλικά εισροών, ήτοι 99,999%, που συνήθως ονομάζονται 5N. Οι διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων δεν αποφέρουν πρώτες ύλες ποιότητας 5N, και ούτε και οι φυσικοί πόροι, πράγμα που σημαίνει ότι πρέπει να υποβληθούν σε επεξεργασία με σκοπό την απόκτηση καθαρών υλικών. Το προϊόν της επίπλευσης εκπλένεται με οξέα για την ανάκτηση των υλικών των ημιαγωγών. Το Κάδμιο και το Τελλούριο στη συνέχεια καταβυθίζονται στο διάλυμα και διοχετεύονται στις κανονικές διαδικασίες παραγωγής ημιαγωγών για τις φωτοβολταϊκές ενότητες. Έτσι κλείνει ο κύκλος της ανακύκλωσης.

#### 4.3.4. Ανάλυση της διαδικασίας

Οι Διεργασίες με υψηλά ρεύματα εξόδου μη ομοιογενών υλικών απαιτούν μια γρήγορη και αξιόπιστη ανάλυση της διαδικασίας προκειμένου παρακολουθεί η αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού. Η κλασική υγρή χημική ανάλυση μέσω μίας διαδικασίας δειγματοληψίας των διαχωρισμένων ροών δεν μπορεί να παράσχει τα απαραίτητα στοιχεία. Για την παρακολούθηση της αποτελεσματικότητας του διαχωρισμού, μια μη επεμβατική μέθοδος έχει αναπτυχθεί για εφαρμογή σε διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων με μεγάλες ροές υλικών. Online ανάλυση μέσω φθοριζουσών ακτίνων X. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να χαρακτηριστούν τα διάφορα χημικά στοιχεία. Η ανάλυση γίνεται σε κλειστό χώρο, έτσι ώστε να μην εκπέμπονται στο περιβάλλον επικίνδυνες ουσίες.



Σχήμα 31 : Η ροή δεδομένων συγκρίνει τα αποτελέσματα της ροής εισόδου με τη ροή των πολύτιμα υλικών στην επίπλευση ή τριβή, στη ροή των απόβλητων και στο μέσο μεταφοράς, όπου η συγκέντρωση είναι μηδενική στην ιδανική περίπτωση.

#### Αποτελέσματα:

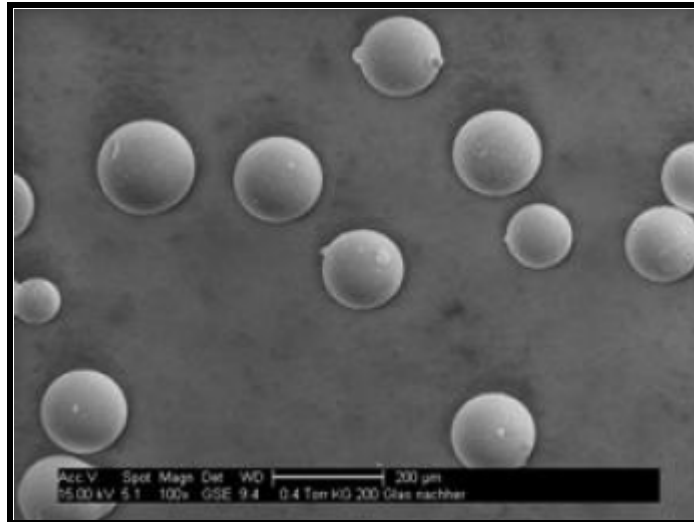
- **Προ-επεξεργασία των μονάδων**

Η θερμική καταστροφή της στρώσης EVA έχει επιδειχθεί με επιτυχία για μία θερμοκρασία των 500 ° C. Η μονάδα διαχωρίζεται σε δύο γυάλινες πλάκες - η μία με τις ταινίες ημιαγωγών επί της επιφάνειας της και η άλλη με την μορφή καθαρής γυάλινης πλάκας. Οι θερμικά διαχωρισμένες μονάδες επεξεργάζονται περαιτέρω μέσω της διαδικασίας της αμμοβολής. Με τις αποδεδειγμένες μεθόδους σύνθλιψης, οι μονάδες αυτές αντιμετωπίζονται επαρκώς για την επόμενη διαδικασία του υγρού μηχανικού διαχωρισμού.

- **Διαχωρισμός των ημιαγωγών από το υάλινο υπόστρωμα**

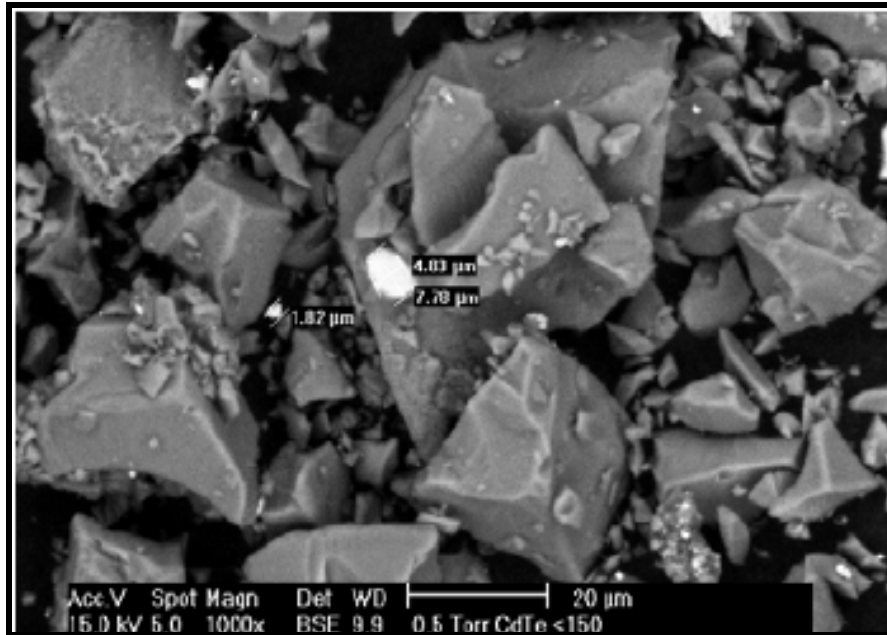
Η αμμοβολή κενού προσφέρει εξαιρετικά αποτελέσματα για την απομάκρυνση των ημιαγωγών με ελάχιστη τριβή στο γυαλί. Τα πιο αποτελεσματικά λειαντικά ήταν γυάλινα σφαιρίδια, οξείδιο του

ζιρκονίου, οξείδιο του αργιλίου και σιδήρου. Η δυνατότητα χρήσης διάφορων λειαντικών αμμοβολής αποδείχθηκε. Τα λειαντικά που χρησιμοποιήθηκαν αναλύθηκαν με ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης περιβάλλοντος (ESEM)[ Environmental Scanning Electron Microscope ], και σε σύγκριση με τα αχρησιμοποιήτα λειαντικά, τα μεταχειρισμένα λειαντικά δεν παρουσίασαν σημαντικές μεταβολές στην επιφάνεια τους.



Σχήμα 32 : χρησιμοποιηθέν λειαντικό της αμμοβολής (γυάλινα σφαιρίδια), εικόνα ESEM

Ο υγρός-μηχανικός διαχωρισμός είναι πιο αποτελεσματικός όταν χρησιμοποιείται ένα Eirich εντατικό μίξερ. Η συνολική ανάκτηση του CdTe μετά τη διαδικασία της τριβής ήταν 78,7%. Ενώ το κλάσμα του γυαλιού είχε καθαριστεί, το μεγαλύτερο τμήμα του CdTe μεταφέρθηκε στο κλάσμα <math><150 \mu\text{m}</math> με ένα περιεχόμενο από αρχικά 643 mg / kg έως 2.260 mg / kg, που θα μπορούσε να εμπλουτιστεί περαιτέρω μέσω επίπλευσης.



Σχήμα 33 : CdTe Υλικό (λευκό) ανάμεσα σε γυαλί (σκούρο γκρι) <150 μm από τη διαδικασία της τριβής σε ένα 25 L Eirich εντατικό μίξερ (ESEM εικόνα, 1000x μεγεθυμένη)

Για την τριβή του υλικού των CIS μονάδων, παρόμοια αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί. Περίπου το 54% του CIS περιεχομένου στην πρώτη ύλη ανακτήθηκε μετά την τριβή. Το 40% των ανακτημένων υλικών των ημιαγωγών μετατοπίστηκε στο κλάσμα 150 μm. Η πρώτη ύλη για την επίπλευση περιείχε 340 mg / kg ίνδιο (CIS).

- **Εμπλουτισμός των Αντικειμένων αξίας**

Η σκοπιμότητα της επίπλευσης των υλικών των ημιαγωγών (CdTe και του CIS) - η οποία είναι μια νέα προσέγγιση - έχει αποδειχθεί. Διάφορα αντιδραστήρια επίπλευσης και καταναλώσεις CdTe και CIS υλικού έχουν δοκιμαστεί και βελτιστοποιηθεί. Τα καλύτερα αποτελέσματα για τον εμπλουτισμό των ημιαγωγών έχουν επιτευχθεί με την χρήση ως συλλέκτη ενός οξέος ξανθογονικού άλατος. Το γυαλί πιέζεται από το πυριτικό νάτριο (διαλυτές γυαλιού). Στο πρώτο στάδιο επίπλευσης μια ανάκτηση του CdTe της τάξης του 70% έχει επιτευχθεί και το προ-συμπύκνωμα περιείχε 4% CdTe.

Για το υλικό CIS το 3% του συνόλου του υλικού ανακτήθηκε, πάντως, το 11% της συνολικής περιεκτικότητας σε ίνδιο είχε συσσωρευτεί.

Όπως φαίνεται η τεχνολογία αυτή δεν έχει αποφέρει ακόμα τα επιθυμητά αποτελέσματα καθώς έχει μικρή αποτελεσματικότητα στην ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων.

#### 4.4. Πυρομεταλλουργία

Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι:

Το αμερικάνικο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας 2002/0030035A1, παρουσιάζει μια μέθοδο για την ανακύκλωση των CdTe / CdS λεπτού φιλμ ηλιακών κυψελών. Τα θραύσματα υποβάλλονται σε μία διεργασία πυρόλυσης σε μία θερμοκρασία των 300 ° C, προκαλώντας τα υδρογονανθρακικής βάσεως πλαστικά του συγκολλητικού υλικού να αποσυντεθούν. Τα επεξεργασμένα τεμάχια είναι πλέον απαλλαγμένα από το συγκολλητικό υλικό και εκτίθενται σε μια ατμόσφαιρα που περιέχει αέριο χλώριο σε θερμοκρασία άνω των 400<sup>0</sup> C, η οποία οδηγεί σε μια διαδικασία χάραξης, όπου το CdCl<sub>2</sub> και το TeCl<sub>4</sub> που παράγονται από την διαδικασία της χάραξης διαχωρίζονται και συμπυκνώνονται σε μορφή ιζήματος διά ψύξεως.

Το αμερικάνικο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας 4401463 περιγράφει την διαδικασία για την ανάκτηση των μετάλλων από τα θραύσματα που προέρχονται από τους ηλεκτρικούς συσσωρευτές νικελίου-καδμίου. Τμήματα των οποίων μπορεί να αποσταλούν για ανακύκλωση του CdTe. Η διαδικασία περιλαμβάνει την αφαίρεση των οργανικών ουσιών με πυρόλυση δια εξατμίσεως. Σε αυτό το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας περιγράφονται οι διεργασίες της πυρόλυσης και της απόσταξης που πραγματοποιούνται σε έναν μόνο κλίβανο με τη διαδοχική και προ-προγραμματισμένη αύξηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του κλιβάνου, προκειμένου να παραχθεί ένα κατάλοιπο μέσα στον κλίβανο υπό τη μορφή κατάλοιπων νικελίου και σιδήρου.

Μια άλλη στρατηγική για την ανακύκλωση των αποβλήτων των φωτοβολταϊκών, είναι να ενσωματωθούν σε μια διαδικασία, η οποία ανακυκλώνει την σκόνη που παράγεται από έναν φούρνο ηλεκτρικού τόξου (EAF) , ένα υλικό που διαθέτει επίσης ένα υψηλό ποσοστό καδμίου . Μία τεχνολογία επεξεργασίας της σκόνης EAF είναι ο αντιδραστήρας φλόγας που αναπτύχθηκε από την Horsehead Resource Development Co, Inc (HRD) . Ορισμένες μεγάλες μεταλλουργικές βιομηχανίες ανακυκλώνουν συστηματικά πλακέτες κυκλωμάτων, οθόνες υπολογιστών, ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης και τηλεπικοινωνιακό εξοπλισμό για την ανάκτηση μετάλλων. Οι εγκαταστάσεις αυτές θα μπορούσαν να ενσωματώσουν την ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων φωτοβολταϊκών μονάδων. Σήμερα ανακυκλώνουν σχετικά μικρές ποσότητες απορριμμάτων που παράγονται από τους κατασκευαστές φωτοβολταϊκών . Σύμφωνα με την Έκθεση των Β. Μ. Φθενάκη και του P.D. Moskowitz , CdTe και CIS πάνελ μπορούν να επεξεργαστούν σε χυτήρια χαλκού.

#### 4.5. Υδρομεταλλουργικές διεργασίες:

Η μέθοδος έκπλυσης με  $H_2SO_4$ : Σημαντικές πειραματικές διεργασίες που διεξήχθησαν στην ανακύκλωση απορριμμάτων CdTe έχει γίνει από τους William K. Tolley και Glenn R. Palmer . Η διαδικασία αυτή βασίζεται στην έκπλυση των υπολειμμάτων σε  $H_2SO_4$ , θειικό σίδηρο, ή διαλύματα χλωριούχου τρισθενούς σιδήρου. Προκειμένου να επιτευχθεί αποτελεσματική εξαγωγή του καδμίου και του τελλουρίου από τα υπολείμματα, η διαδικασία απαιτεί κλίβανο πίεσης στα 400 psi στους 110 °C υπό μία ατμόσφαιρα οξυγόνου.

Η διαδικασία απόπλυσης με  $HNO_3$ , είναι μια πατενταρισμένη διαδικασία βασισμένη στην έκπλυση με  $HNO_3$ , αναπτύχθηκε από την Drinkard Metalox A.E. (DMI). Οι κυψέλες ή ενότητες εκπλένονται με νιτρικό οξύ. Κατά τη διάρκεια της διήθησης και διύλισης, τα απορριπτόμενα μέταλλα οξειδώνονται και διαλυτοποιούνται στο διάλυμα εκπλύσεως. Η Διήθηση ή ο διαχωρισμός του μίγματος απελευθερώνει ένα μίγμα CdO και TeO, τα οποία μπορούν να μετατραπούν ξανά σε μεταλλική μορφή μέσω αναγωγικής φρύξης ή με την χρήση άλλων μέσων μείωσης.

Διαδικασία της έκπλυσης με χρήση Ανθρακικού Αμμωνίου. Αυτή η διαδικασία εφαρμόζεται για την ανάκτηση του καδμίου από παλιοσίδερα. Τα απόβλητα εκπλένονται με ζεστό, υδατικό διάλυμα αμμωνίας και / ή ενός άλατος αμμωνίου, κατά προτίμηση ανθρακικού αμμωνίου, και ενός οξειδωτικού παράγοντα, για να σχηματίσουν ένα πρώτο μίγμα που περιέχει ένα υδατο-διαλυτό σύμπλεγμα τετραμίνης του καδμίου. Η Solar Cells A.E. (SSI) ανέφερε την ανάπτυξη μιας διεργασίας για την ανακύκλωση των CdTe μονάδων. Η ανάκτηση του τελλουρίου που έχει αναφερθεί είναι 80% ή και περισσότερο και μπορεί να πωληθεί ως υλικό εμπορικής κατηγορίας (99,7% Te). Τα υπόλοιπα μέταλλα (π.χ. Cd, Te, Sn, Ni, Al, Cu) περιέχονται σε μια λάσπη πλούσια σε Cd, η οποία αποστέλλεται στην INMETCO όπου το Cd ανακτάται και τελικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για συσσωρευτές νικελίου-καδμίου. Το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας ΗΠΑ 4053553 προτείνει ένα διάλυμα ανθρακικού αμμωνίου για την διεργασία της έκπλυσης για την επεξεργασία των αποβλήτων που φέρουν κάδμιο. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται για να ανακτηθούν επιλεκτικά το κάδμιο, το νικέλιο και το κοβάλτιο από τα απόβλητα συσσωρευτών νικελίου-καδμίου και εν μέρη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις μονάδες CdTe.



#### 4.5.1. Μέθοδος εξαγωγής με την χρήση διαλύτη:

Το αμερικάνικο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας 5407463 αποκαλύπτει μία μέθοδο εξαγωγής για τον διαχωρισμό και την ανάκτηση του καδμίου και του νικελίου από τα απόβλητα μπαταριών και εξαρτημάτων τους, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ανακύκλωση των CdTe φωτοβολταϊκών. Ο διαλυτικός παράγοντας που χρησιμοποιείται ήταν TBP (τριβουτυλικό φωσφορικό άλας). Σε μία άλλη μέθοδο, το κάδμιο επίσης ανακτάται μέσω της μεθόδου εξαγωγής διαλύτη, στην οποία ο διαλύτης εξαγωγής είναι ένας συνεργιστικός συνδυασμός μίας τριαλκυλοφωσφίνης σουλφιδίου ( $R_3PS$ ) και ενός καρβοξυλικού οξέος εξαγωγής μέσα σε έναν οργανικό διαλύτη.

Μέθοδοι ανταλλαγής Ιόντων. Το Ευρωπαϊκό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας EP0244021A1 περιγράφει μία μέθοδο για την εκλεκτική εξαγωγή του καδμίου από φωσφορικό οξύ χρησιμοποιώντας μια ρητίνη ανταλλαγής ιόντων ανιονικού τύπου, που ακολουθείται από την κατεργασία του διαλύματος με ιόντα αλογονιδίου (ιόν ιωδιδίου ή βρωμιδίου). Ο σκοπός του ιόντος αλογονιδίου X-προσθήκης είναι να σχηματιστούν  $CdX_4$  ιόντα, τα οποία έχουν μια υψηλή συνάφεια προς τη ρητίνη, η οποία τα διατηρεί πολύ έντονα. Ο εναλλάκτης ανιόντων που χρησιμοποιείται σε αυτή τη διαδικασία είναι  $PS-CH_2N(CH_3)_3$  ή  $PS-CH_2N(CH_3)_2$ , ή ακόμα και  $PS-C_6H_4NH_2$ .

Η EP0463674A2 περιγράφει μία μέθοδο για την αφαίρεση καδμίου από τις ροές φωσφορικού οξέος.

#### 4.5.2. Μέθοδος οργανικού διαλύτη για την ανάκτηση κυψελών πυριτίου από τα συμβατικά φωτοβολταϊκά κρυσταλλικού πυριτίου .

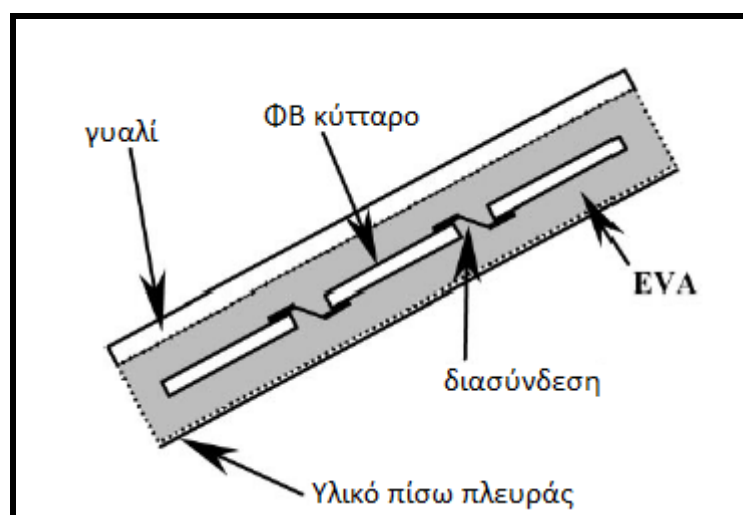
Από τις δοκιμές διαλυτοποίησης του EVA που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν με διάφορα είδη οργανικών διαλυτών, διαπιστώθηκε ότι δείγματα EVA μπορούσαν να διαλυθούν από τριχλωροαιθυλένιο διατηρώντας τα στους  $803^{\circ}C$ . Εφαρμόζοντας αυτή τη μέθοδο για μία κυψέλη ανά μονάδα (125x125 mm), διαπιστώθηκε ότι είναι απαραίτητη η εφαρμογή μηχανικής πίεσης για να καταστείλει το πρήξιμο της μεμβράνης EVA. Μετά την εμβάπτιση της κυψέλης σε τριχλωροαιθυλένιο στους  $803^{\circ}C$  για 10 ημέρες, έχει ανακτηθεί επιτυχώς το κύτταρο πυριτίου χωρίς καμία φθορά. Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης του κύκλου ζωής για τις φωτοβολταϊκές μονάδες, αναφέρθηκε ότι η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των κυττάρων πυριτίου από τα φωτοβολταϊκά κρυσταλλικού πυριτίου είναι αποτελεσματική. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα ηλεκτρόδια στην επιφάνεια των φωτοβολταϊκών κυττάρων καταστρέφονται περίπου στους  $2003^{\circ}C$  και ότι η διαδικασία εγκλεισμού σε μεμβράνη EVA

γίνεται στους περίπου 1503C, μια διαδικασία για την αφαίρεση της EVA κάτω από τους 2003 °C είναι επιθυμητή.

### **Διάφορες μέθοδοι για την ανακύκλωση της κυψέλης:**

Το σχήμα 27 δείχνει την τομή της δομής του άνω επιθέματος που είναι η πιο δημοφιλής στα φωτοβολταϊκά κρυσταλλικού πυριτίου. Ένα γυαλί ασφαλείας χρησιμοποιείται στην μπροστινή πλευρά της φωτοβολταϊκής μονάδας, προκειμένου να επιφέρει μια μηχανική αντοχή, ανθεκτικότητα και οπτική διαφάνεια. Τα ενιαία κρυσταλλικού ή πολυκρυσταλλικού πυριτίου ηλιακά κύτταρα ενθυλακώνονται χρησιμοποιώντας EVA (αιθυλένιο-οξικό βινύλιο), το οποίο παρουσιάζει εξαιρετική αντοχή στην υγρασία. Φθοριωμένη πλαστική μεμβράνη χρησιμοποιείται πίσω για την προστασία της επιφάνειας. Τα γενικά χαρακτηριστικά της EVA είναι ως ακολούθως:

- ευέλικτη έως τους 583C,
- αντοχή απέναντι στο νερό και την υπεριώδη ακτινοβολία,
- Πυκνότητα: 0,95 [g/cm<sup>3</sup>],
- Σημείο τήξεως: 763C (μη-διασυνδεδεμένη EVA),
- ποσοστό διασύνδεσης: περίπου 70% μετά από θέρμανση στους 1503C για 10 λεπτά.
- διαλυτή σε ορισμένους διαλύτες όπως τολουόλιο, βενζόλιο, τριχλωροαιθυλένιο, κλπ, όταν δεν είναι διασυνδεδεμένη.
- χαμηλό κόστος (περίπου 7,83 ευρο/m<sup>2</sup>),
- δεν είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες (αρκετές εκατοντάδες °C).



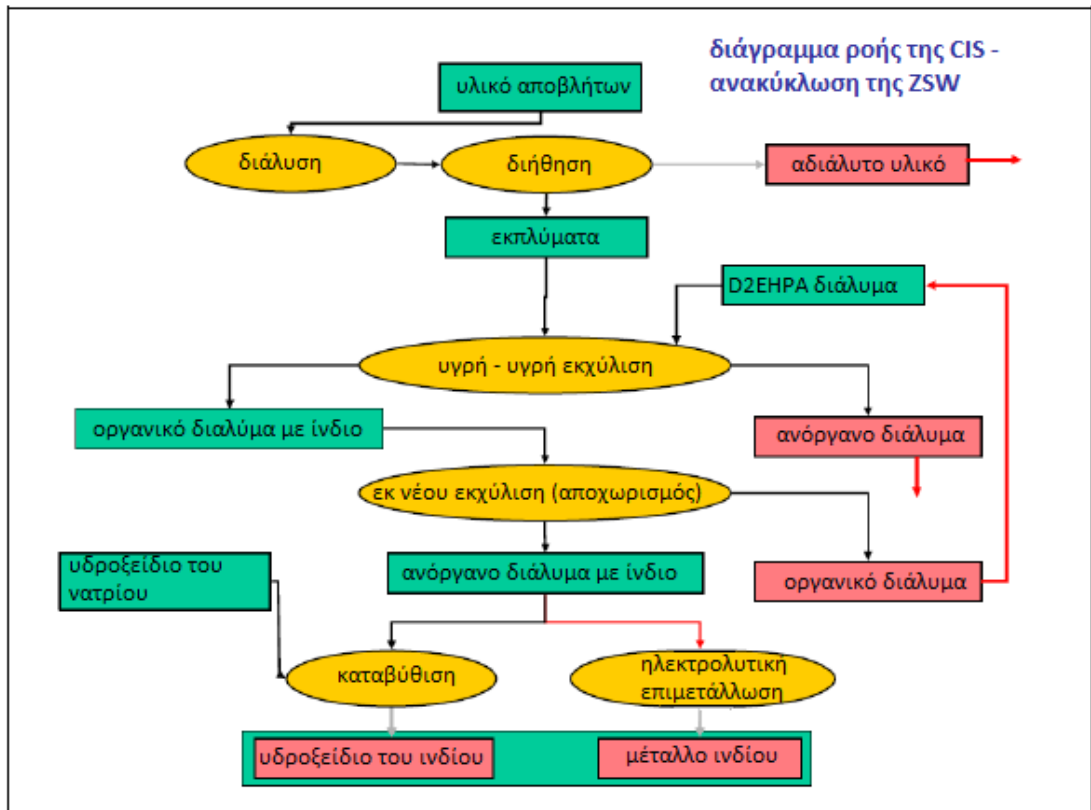
Σχήμα 34 : γενική δομή του c-Si φωτοβολταϊκού (τομή)

Το βασικό πρόβλημα σε αυτή τη μέθοδο είναι η δημιουργία ρωγμών στα φωτοβολταϊκά κύτταρα από την διόγκωση της EVA. Διάφορα είδη των οργανικών διαλυτών έχουν ελεγχθεί για να βρεθεί το ποιο αποτελεσματικό από αυτά για την διάλυση της EVA. Το τριχλωροαιθυλένιο έχει βρεθεί να είναι ο πιο αποτελεσματικός διαλύτης όταν θερμαίνεται στους 80<sup>3</sup> °C. Στην περίπτωση εφαρμογής μιας μηχανικής πίεσης στην επιφάνεια της μονάδας στους 80<sup>3</sup>C, μετά τη βύθιση της σε τριχλωροαιθυλένιο για 10 ημέρες, ανακτάται επιτυχώς το ΦΒ κύτταρο χωρίς καμία ζημιά. Στην περίπτωση χωρίς την εφαρμογή μηχανικής πίεσης, η δύναμη στην κάθετη κατεύθυνση που εμφανίζεται από την διόγκωση της EVA, θα προκαλέσει ρωγμές στο ΦΒ κύτταρο.

Στην περίπτωση του ο-διχλωροβενζόλιο, τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά από την περίπτωση του τριχλωροαιθυλενίου. Η φωτοβολταϊκή κυψέλη ανακτάται επιτυχώς χωρίς καμία ζημιά, όταν δεν χρησιμοποιείτε μηχανική πίεση. Από αυτό το αποτέλεσμα, θεωρείται ότι ο ρυθμός διάλυσης της EVA είναι μεγαλύτερος από εκείνον της διόγκωσης.

### **Συμπέρασμα**

Πλέον θεωρείται επιτυχής η εξαγωγή του κύτταρου του πυριτίου χωρίς οποιαδήποτε ζημιά από μία κυψέλη ανά μονάδα μέσω της χρήσης οργανικού διαλύτη. Η μηχανική πίεση είναι σημαντική για την καταστολή της διόγκωσης της EVA, όταν χρησιμοποιείται το τριχλωροαιθυλένιο σαν διαλύτης.



Σχήμα 35 : Ροή διαδικασίας για την επεξεργασία των αποβλήτων από τα εργοστάσια CIS (SENSE 2007)

## 5. Ανακύκλωση ηλεκτρονικών συστημάτων του φωτοβολταϊκού συστήματος

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι : αντιστροφείς (Inverter) , ηλιοστάτες , ο ιχνηλάτης μέγιστου σημείου ισχύος (MPPT) ,φορτιστής, τα συστήματα ελέγχου και οτιδήποτε περιέχει ηλεκτρονικά κυκλώματα .

### 5.1. Εισαγωγή

Μια νέα περιβαλλοντική πρόκληση παρουσιάζεται από τα PCB απόβλητα (τυπωμένες πλακέτες κυκλωμάτων), που περιέχουν πολλές τοξικές ουσίες, όπως τα βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας (BFR), πλαστικά PVC και βαρέα μέταλλα. Μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, αν δεν υπάρξει ορθή απόρριψη. Σε περίπτωση που απορρίπτονται τυχαία και χωρίς την σωστή τους διαχείριση ή την υγειονομική τους ταφή, τα διάφορα υγρά απόβλητα τους μπορούν να διεισδύσουν στα υπόγεια ύδατα και στο έδαφος. Η ανεξέλεγκτη αποτέφρωση των PCB αποβλήτων παράγει επίσης δυνητικά επικίνδυνα υποπροϊόντα (συμπεριλαμβανομένων κυρίως διοξίνες, φουράνια, πολυβρωμοδιφαινύλια ,οργανικούς ρύπους και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες) που προκαλούνται από την καύση των BFR ρητίνων, εποξικών και άλλων πλαστικών υλών. Τα υλικά που περιέχουν BFR είναι πρόδρομες ουσίες των : πολυβρωμοδιφαινύλια διβενζο-ρ-διοξίνες και διβενζοφουράνια (PBDD / Fs). Αυτά ταξινομούνται ως ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι (POP) σύμφωνα με τη Σύμβαση της Στοκχόλμης, μια παγκόσμια συνθήκη με στόχο την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος. Αυξανόμενη προσοχή πρέπει να δοθεί στα επικίνδυνα συστατικά των PCB απόβλητων, τα οποία αποτελούν μια σοβαρή απειλή για την ανθρώπινη υγεία (πρόκληση ασθενειών του νευρικού συστήματος ή ασθένειες του ανοσοποιητικού συστήματος) καθώς και τη βιώσιμη οικονομική ανάπτυξη. Η ανακύκλωση των PCB αποβλήτων είναι ένα σημαντικό θέμα, όχι μόνο στο θέμα της επεξεργασίας των αποβλήτων, αλλά και από την ανάκτηση πολύτιμων υλικών που εμπεριέχονται μέσα σε αυτά. Σε γενικές γραμμές, τα PCB απόβλητα αποτελούνται περίπου 30% από μέταλλα και 70% από αμέταλλα. Τα τυπικά μέταλλα στα PCB είναι : χαλκός (20%), σίδηρος (8%), κασσίτερος (4%), νικέλιο (2%), μόλυβδος (2%), ψευδάργυρος (1%), άργυρος (0.2%), χρυσός (0,1%), και παλλάδιο (0.005%). Η καθαρότητα των πολύτιμων μετάλλων στα απόβλητα PCB είναι περισσότερο από 10 φορές υψηλότερη από το περιεχόμενο των αντίστοιχων εξορυγμένων μετάλλων. Έτσι, τα απόβλητα PCB θεωρούνται ως «αστικοί πόροι ορυκτών». Επιπλέον, τα αμέταλλα τμήματα των PCB αποτελούνται από θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες και ενισχυτικά υλικά

### ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ PCB

ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ PCB :	(wt %)
χρυσός	0.039
ασήμι	0.156
παλλάδιο	0.009
χαλκός	18.448
άλλα μέταλλα	9.35
Αμέταλλα	72

Σχήμα 36 :Σύνθεση των PCB

#### Μήτρα πολυμερούς και ενίσχυση της

Τα πλακίδια είναι συνήθως κατασκευασμένα από θερμοσκληρυνόμενα σύνθετα υλικά, κυρίως από εποξικά υλικά, που περιέχουν ένα υψηλό ποσοστό ενίσχυσης από γυαλί. Οι πολυστρωματικές πλακέτες αποτελούνται από πολυλειτουργικά εποξειδία ή ρητίνες κυανικού που χρησιμοποιούνται στην τηλεόραση και τα οικιακά PCBs ηλεκτρονικά συχνά είναι κατασκευασμένα από χαρτί πλαστικοποιημένο με φαινολικές ρητίνες. Τα βιολογικής προέλευσης σύνθετα υλικά έχουν πρόσφατα προταθεί ως πιθανό υποκατάστατο των παραδοσιακών ρητίνων που χρησιμοποιούνται στα PCBs (Zhan & Wool, 2010). Λόγω του κινδύνου ανάφλεξης κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης των εξαρτημάτων στην πλατφόρμα ή την διαρροή με ηλεκτρικό ρεύμα, το πλακίδιο περιέχει συχνά ένα βρωμιούχο επιβραδυντικό φλόγας, μια μήτρα που περιέχει τις ουσίες αυτές είναι πιθανό να περιέχει 15% Br. Η επιβράδυνση της καύσης μπορεί να επιτευχθεί είτε με τη χρήση πρόσθετης ύλης ή με δραστικά φλογοεπιβραδυντικά.

Οι δύο κύριες οικογένειες των βρωμιούχων επιβραδυντικών φλόγας είναι οι πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες (PBDPE) και τα επιβραδυντικά φλόγας με βάση την τετραβρωμο δισφαινόλη Α (TBBA). Παρότι τα PBDPE έχουν πλέον περιοριστεί στα είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, έχουν βρεθεί πάνω από τα όρια ανιχνεύσιμα σε ορισμένα PCB απόβλητα. Εφόσον τα αποτελέσματα αυτά σχετίζονται με τον εξοπλισμό που έχει κατασκευασθεί τουλάχιστον πριν από 15 χρόνια, τα επίπεδα αυτά μπορούν να θεωρηθούν ότι θα είναι πιθανότατα τα ανώτατα όρια. Τα μελλοντικά PCB απόβλητα αναμένεται να περιέχουν σημαντικά μικρότερες ποσότητες (Υπουργείο Περιβάλλοντος, Τροφίμων και Αγροτικών Υποθέσεων του Ηνωμένου Βασιλείου [DEFRA], 2006). Ένας από τους κύριους λόγους για τις τρέχουσες ανησυχίες σχετικά με τη χρήση των BFR είναι ότι σχεδόν όλες τους δημιουργούν πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες διβενζο-διοξίνες (PBBD) και πολυβρωμιωμένα διβενζοφουράνια (PBDF) κατά το τέλος των διαδικασιών της ζωής τους με τη εφαρμογή πάνω τους ακόμη και μιας μέτριας θερμοκρασίας.

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των BFR έχουν ληφθεί υπόψη (Heart, 2008, Schlummeret al., 2007) και οι διάφορες φιλικές προς το περιβάλλον στρατηγικές για την επιβράδυνση της φλόγας έχουν διερευνηθεί ιδιαίτερα στην Ευρώπη, Ηνωμένες Πολιτείες και την Ιαπωνία, συμπεριλαμβανομένης της ενσωμάτωσης των οξειδίων μετάλλων, φωσφόρου (Pecht & Ντενγκ 2006 ) και ενώσεων του φωσφόρου-με άζωτο (El Gouri et al., 2009). Ωστόσο, αυτές οι προσεγγίσεις εξακολουθούν να παρουσιάζουν μειονεκτήματα και η αγορά δεν έχει επιλέξει μια τυποποίηση για την αντικατάσταση των επιβραδυντικών φλόγας με βάση το βρώμιο ακόμα. Από την άλλη πλευρά, το 2008, η επιστημονική επιτροπή της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την υγεία και τους περιβαλλοντικούς κινδύνους, συμπέρανε ότι δεν υπάρχει κανένας κίνδυνος από τα TBBA όταν χρησιμοποιούνται ως δραστικά επιβραδυντικά φλόγας και δεν προβλέπει περιορισμούς στην εμπορία και τη χρήση των TBBA. (Kemmllein et al., 2009) Η πλειονότητα των ενισχύσεων σε PCB, είναι πλέγματα από ίνες υάλου που ενσωματώνονται στο θερμοσκληρυνόμενο πλέγμα. Ωστόσο, λόγω του προκαταρκτικού σταδίου της σύνθλιψης οι περισσότερες τεχνολογίες ανακύκλωσης, μπορούν να τις ανακτήσουν ως βραχύτερες ίνες , ενώ εξακολουθούν να διαθέτουν υψηλό λόγο μήκους / πυκνότητας, υψηλό συντελεστή ελαστικότητας και χαμηλή επιμήκυνση για να χρησιμοποιηθούν σε θερμοπλαστικά πολυμερή.

## **5.2. Μέθοδοι επεξεργασίας PCB**

Σχεδόν όλες οι σύγχρονες τεχνολογίες ανακύκλωσης που διατίθενται για την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ περιλαμβάνουν το στάδιο της διαλογής / αποσυναρμολόγησης . Η επαναχρησιμοποίηση των εξαρτημάτων έχει την πρώτη προτεραιότητα, η αποσυναρμολόγηση των επικίνδυνων συστατικών είναι απαραίτητη, καθώς είναι επίσης να αφαιρούνται τα πολύτιμα εξαρτήματα, τα PCB, τα καλώδια και τα βιομηχανικά πλαστικά προκειμένου να απλοποιηθεί η ανάκτηση των υλικών. Επιπλέον, οι μπαταρίες και οι πυκνωτές θα πρέπει να αφαιρούνται με το χέρι και να επεξεργάζονται ξεχωριστά με κατάλληλες μεθόδους. Τα PCBs μπορούν στη συνέχεια να αποστέλλονται σε εγκαταστάσεις για την περαιτέρω επεξεργασία τους, για την επαναχρησιμοποίηση ή την ανάκτηση των ηλεκτρικών εξαρτημάτων τους. Τα περισσότερα από τα εργοστάσια ανακυκλώσεως χρησιμοποιούν την μέθοδο της χειροκίνητης διάλυσης. Η πιο ελκυστική έρευνα για την διαδικασία της αποσυναρμολόγησης είναι η χρήση μιας μεθόδου επεξεργασίας μέσω εικόνας και μιας βάσης δεδομένων για την αναγνώριση των επαναχρησιμοποιήσιμων τμημάτων ή των τοξικών συστατικών. Η αυτοματοποιημένη αποσυναρμολόγηση του ηλεκτρονικού εξοπλισμού είναι σε προχωρημένο στάδιο, αλλά δυστυχώς η εφαρμογή της στην ανακύκλωση ηλεκτρονικού εξοπλισμού εξακολουθεί να αντιμετωπίζει αρκετές δυσκολίες. Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας τα κατασκευαστικά στοιχεία που περιέχουν

επικίνδυνες ουσίες είναι μόνο τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα τα οποία πρέπει να αποσυναρμολογηθούν από τα PCB , ως το πιο σημαντικό βήμα στην διαδικασία της ανακύκλωσης τους, για να υπάρξει η διατήρηση των πόρων, η επαναχρησιμοποίηση των κατασκευαστικών εξαρτημάτων τους και η εξάλειψη των επικίνδυνων ουσιών από το περιβάλλον. Σε ημι-αυτόματες μεθόδους επεξεργασίας, τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα αφαιρούνται μέσω ενός συνδυασμού θέρμανσης και εφαρμογή μιας δύναμης πρόσκρουσης, κοπής, δυνάμεις δονήσεων για να αποκολληθούν οι συγκολλημένες συνδέσεις και θέρμανσης τους σε θερμοκρασία της τάξης των 40-50 ° C, υψηλότερη από το σημείο τήξεως της κόλλησης είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική αποσυναρμολόγηση, η πυρόλυση των εξαρτημάτων είναι πιθανό να συμβεί κατά τη διάρκεια της αποσυναρμολόγησης, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει πιθανότητα σχηματισμού διοξινών, όταν αυτά τα θραύσματα θερμαίνονται (Duan et al, 2011.).

Τα PCB μπορεί να περιέχουν επικίνδυνα υλικά σε ηλεκτρονικά εξαρτήματα, όπως ρελέ, διακόπτες, πυκνωτές ή μπαταρίες. Τέτοια υλικά περιέχουν μόλυβδο, υδράργυρο και αρσενικό τα οποία είναι πολύ επικίνδυνα στην διαχείριση. Μαγνητικά υλικά μπορούν επίσης να βρεθούν σε τέτοια εξαρτήματα τα οποία θα μπορούσαν να προκαλέσουν βλάβη στον εξοπλισμό διαχωρισμού. Τέτοια στοιχεία θα πρέπει να αποσυναρμολογούνται χειροκίνητα από τους κατασκευαστές και να απομακρύνονται από τα PCB πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία

### **5.2.1. Μηχανική-φυσική ανακύκλωση**

Θερμοσκληραινόμενες ρητίνες, ίνες γυαλιού ή χαρτί κυτταρίνης, κεραμικά υλικά και υπολείμματα μετάλλων μπορούν να χρησιμεύσουν ως καλή πηγή πλήρωσης για διάφορες σύνθετες μήτρες ρητίνης. Η μηχανική ανακύκλωση περιλαμβάνει πάντα ένα προκαταρκτικό βήμα, την μείωση του μεγέθους των αποβλήτων που πραγματοποιείται ακολουθούμενη από ένα στάδιο στο οποίο τα μεταλλικά και μη μεταλλικά κλάσματα διαχωρίζονται και συλλέγονται για περαιτέρω διαχείριση.

Η μηχανική-φυσική διαδικασία της ανακύκλωσης για τα PCB απόβλητα με βάση τις διαφορές των υλικών στα φυσικά τους χαρακτηριστικά (συμπεριλαμβανομένης της πυκνότητας, της μαγνητικής επιδεκτικότητας, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, κλπ.). Λόγω της καλύτερης περιβαλλοντικής ιδιότητας (όπως λιγότερα υγρά απόβλητα), υψηλή απόδοση και εύκολη λειτουργικότητα, επιπλέον τα μη σιδηρούχα μέταλλα και τα πολύτιμα περιεχόμενα των μετάλλων έχουν σταδιακά μειωθεί σε συγκέντρωση στα PCB. Η μηχανική-φυσική διαδικασία της ανακύκλωσης έχει γίνει το επίκεντρο της προσοχής των ερευνητών κατά τα τελευταία χρόνια.

Στην ανωτέρω ολοκληρωμένη διαδικασία της ανακύκλωσης των απορριμμάτων των PCB, τα υλικά που βγαίνουν από τους διαχωριστές είναι μεταλλικά και μη μεταλλικά. Υπάρχουν περίπου 30 wt.% μεταλλικά υλικά μετά



τον διαχωρισμό. Αυτά τα μεταλλικά υλικά είναι δύσκολο να ανακτηθούν, επειδή τα κλάσματα τους συμπυκνώθηκαν σε μεταλλικά υλικά που λαμβάνονται από τις διεργασίες αυτές και εξακολουθούν να είναι ένα μίγμα από διάφορα μέταλλα (χαλκός, αλουμίνιο, μόλυβδος, ψευδάργυρος, κ.λπ.). Μέχρι τώρα, δεν υπάρχουν κατάλληλες μέθοδοι για τον διαχωρισμό των διαφόρων μετάλλων ή της ανάκτησης τους ακόμη. Οι υπάρχουσες μηχανικές τεχνολογίες (διαχωρισμός με πεπιεσμένο αέρα, συγκέντρωση μέσω της βαρύτητας, κ.λπ.) επικεντρώνονται στην ανάκτηση του χαλκού κατά την αρχή του διαχωρισμού των καθαρών μετάλλων από τα μικτά μεταλλικά σωματίδια μέσω της μεταλλουργίας κενού, όπου οι πιέσεις ατμών από τα διάφορα μέταλλα στην ίδια θερμοκρασία είναι διαφορετικές. Ως αποτέλεσμα, τα μέταλλα με υψηλή πίεση ατμού και χαμηλά σημεία ζέσεως μπορούν να διαχωριστούν από τα μικτά μέταλλα μέσω της απόσταξης ή της εξάχνωσης και στη συνέχεια μπορούν να ανακυκλωθούν μέσω της συμπύκνωσης υπό μια ορισμένη κατάσταση. Ως εκ τούτου μπορούν να ανακτηθούν μέσω της τεχνολογίας VMS (vacuum Metallurgy Separation) μέταλλα με υψηλή πίεση ατμού, όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο, τα οποία δεν θα συλλέγονταν κατά τη διάρκεια της τήξης. Επιπλέον, η VMS θα μειώσει δραματικά τη ρύπανση και την πρόληψη σχηματισμού οξειδίων επειδή οι VMS διεργασίες είναι υπό κενό κατά το οποίο δεν υπάρχει ατμόσφαιρα. Ωστόσο, η VMS μπορεί μόνο να ανακτήσει τα μέταλλα που έχουν υψηλή πίεση ατμών, τα άλλα μέταλλα όπως τα πολύτιμα μέταλλα δεν μπορούν να ανακτηθούν αποτελεσματικά. Για να ανακτηθούν όλα τα μεταλλικά υλικά απόβλητα των PCB, η VMS θα πρέπει να συνδυαστεί με άλλες τεχνολογίες ανακύκλωσης (υδρομεταλλουργία, βιομεταλλουργία, κ.λπ.). (Kui Huang, Jie Guo, Zhenming Xu, 2009)

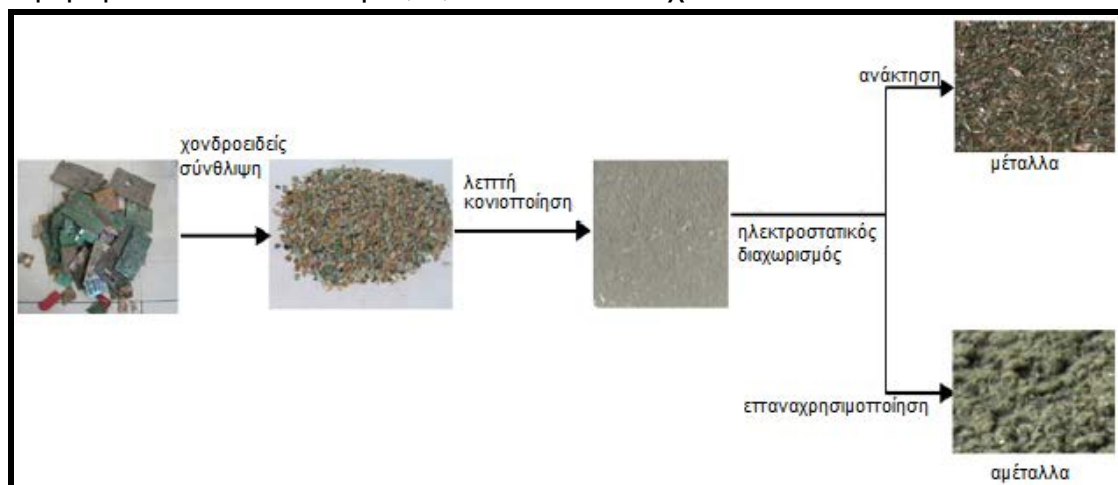
#### **5.2.1.1. Μείωση μεγέθους και διαχωρισμός**

Ένα στάδιο θραύσης είναι απαραίτητο για την περαιτέρω ευκολότερη διαχείριση των αποβλήτων που περιέχουν τα PCB. Η πλακέτα κόβεται σε κομμάτια περίπου 1 -2 cm<sup>2</sup> συνήθως με τεμαχιστές ή σπαστήρες βοηθώντας τα αρχικά κατάλοιπα των PCB να γίνουν εύκολα διαχειρίσιμα για περαιτέρω επεξεργασίες (PCB σκράπ). Η περαιτέρω μείωση του μεγέθους των σωματιδίων σε 5-10 mm μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω των: μύλων κοπής, φυγόκεντρων μύλων ή εκ περιτροπής διαιρετών του δείγματος που είναι εξοπλισμένοι με ένα κόσκινο στο κάτω μέρος τους. Η τοπική θερμοκρασία των PCB αυξάνει γρήγορα λόγω των συγκρούσεων και των τριβών και φτάνει να ξεπερνά τους 250 ° C κατά τη διάρκεια της σύνθλιψης, έτσι μια πυρολυτική διάσπαση των χημικών δεσμών στο πλέγμα παράγει βρωμιούχες και μη βρωμιωμένες φαινόλες και αρωματικούς / αλιφατικούς αιθέρες (Li et al., 2010)

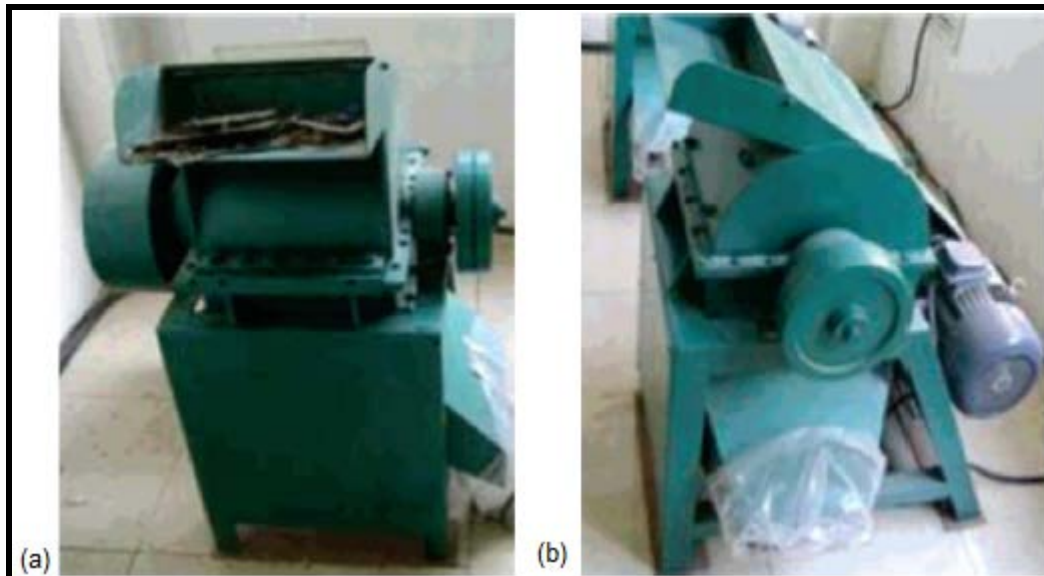
### **Θραύση δύο σταδίων**

Ο σκοπός της θραύσης είναι η αφαίρεση των μετάλλων από τις πλάκες βάσεως των PCB απορριμμάτων. Η τεχνολογία της θραύσης είναι στενά συνδεδεμένη όχι μόνο με την κατανάλωση ενέργειας από τον εξοπλισμό θραύσης, αλλά και την περαιτέρω επιλεκτική απόδοση. Τα απόβλητα των PCB αποτελούνται από ενισχυμένη ρητίνη και μεταλλικά μέρη, όπως σύρματα χαλκού και αρθρώσεις. Έχουν μια υψηλή σκληρότητα και αντοχή. Επιπλέον, οι περισσότερες από τις πλάκες βάσης περιέχουν μια δομή ινών (πανιά υάλου) που είναι πιο εύκολο να σπάσουν κάτω από μία διαμητική δύναμη. Έτσι, ο σφυρόμυλος, του οποίου η κύρια δύναμη που ενεργεί είναι μια διαμητική δύναμη, είναι κατάλληλος για τη θραύση των απόβλητων PCB. Επιπλέον, μόνος του ο θραυστήρας δεν μπορεί να ικανοποιήσει τις προϋποθέσεις. Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί αποτελεσματικότητα της θραύσης, δύο στάδια θραύσης χρησιμοποιούνται όπως εμφανίζεται στο σχήμα 37. Μια υψηλής ταχύτητας μηχανή διάτμησης χρησιμοποιείται ως θραυστήρας για το ακατέργαστο υλικό των PCB.

Η διαμητική δύναμη που παράγεται από το δρομέα με την χρήση κοπτών και μαχαιριών στον στάτη, συνθλίβει τις πλάκες των PCB σε μικρά σωματίδια. Ένας σφυρόμυλος ειδικά σχεδιασμένος για απόβλητα PCB χρησιμοποιείται ως δεύτερος θραυστήρας. Τα υλικά κτυπούνται και αλέθονται από της υψηλής ταχύτητας κεφαλές των σφυριών. Η δράση των κεφαλών αυτών όχι μόνο βοηθά στο να απογυμνωθούν εντελώς τα μέταλλα από τις πλάκες βάσης, αλλά μειώνουν επίσης την πιθανότητα να μπλεχτούν τα καλώδια γύρω από τις άκρες του εργαλείου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διάμετρος των οπών στο σφυρόμυλο 1 χιλιοστού επιφέρουν μια εξαιρετικού βαθμού απογύμνωση του μετάλλου από τις πλάκες βάσης. Η διάμετρος της κυκλικής ταχύτητας και η ακτίνα του ρότορα διάτμησης της μηχανής είναι 1.440 rpm, 0,25 M αντίστοιχα. Η διάμετρος του ρότορα και η κυκλικής ταχύτητας του σφυρόμυλου είναι 2000 rpm, 0,2 εκατ. αντίστοιχα.



Σχήμα 37 : όλη η διαδικασία της ολοκληρωμένης ανακύκλωσης των αποβλήτων PCB



Σχήμα 38 : Εξοπλισμός Θραύσης : (α) μηχανήμα κοπής και (β) σφυρόμυλος

Ο αποτελεσματικός διαχωρισμός των υλικών αυτών με βάση τις διαφορές σχετικά με τα φυσικά χαρακτηριστικά τους είναι το κλειδί για την ανάπτυξη ενός μηχανικού συστήματος ανακύκλωσης. Το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων παίζει κρίσιμο ρόλο στις μηχανικές διαδικασίες ανακύκλωσης, επειδή η κατανομή του μετάλλου είναι συνάρτηση του μεγέθους: το αλουμίνιο κυρίως διανέμετε στα χονδροειδή κλάσματα (> 6,7 χιλιοστά), αλλά και άλλα μέταλλα διανέμονται κυρίως στα λεπτά κλάσματα (<5 mm).

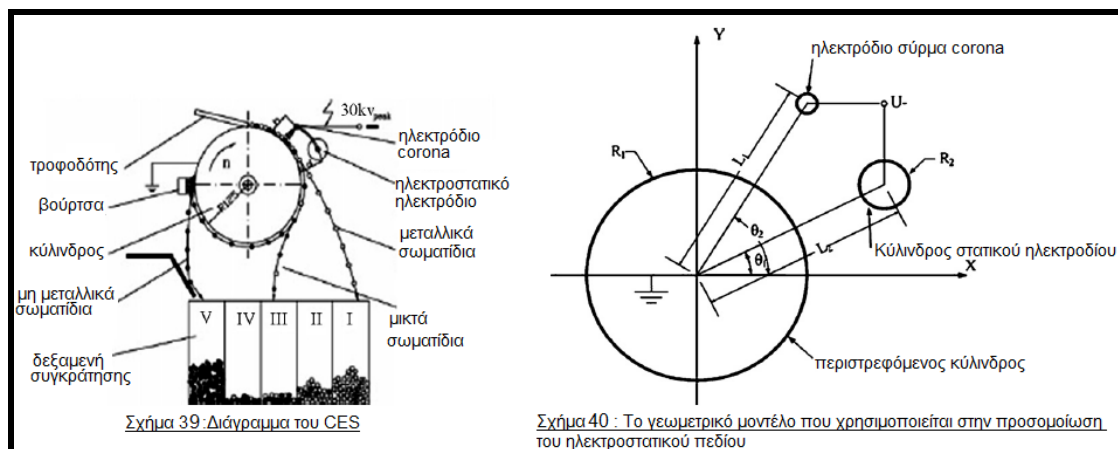
Σχεδόν όλες οι μηχανικές διαδικασίες ανακύκλωσης έχουν ένα ορισμένο αποτελεσματικό εύρος μεγέθους και οι μηχανικές διεργασίες διαχωρισμού εκτελούνται με ποικίλες τεχνικές. Ο διαχωρισμός με βάση το σχήμα γίνεται με την χρήση μιας κεκλιμένης πλάκας και κόσκινων και είναι η πιο βασική μέθοδος που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ανακύκλωσης. Μαγνητικοί διαχωριστές, χαμηλής έντασης διαχωριστές τυμπάνου χρησιμοποιούνται ευρέως για την ανάκτηση των σιδηρομαγνητικών μετάλλων από τα μη σιδηρούχα μέταλλα και από άλλα μη μαγνητικά απόβλητα. Η χρήση των υψηλής έντασης διαχωριστών καθιστά δυνατό το διαχωρισμό κραμάτων χαλκού από την μήτρα των αποβλήτων. Ο διαχωρισμός με βάση την ηλεκτρική αγωγιμότητα όπως ο Eddy current διαχωρισμός, corona ηλεκτροστατικός διαχωρισμός και ο τριβηλεκτρικός διαχωρισμός διαχωρίζει τα υλικά των διαφορετικών ηλεκτρικών αγωγιμοτήτων όπως τα μη σιδηρούχα μέταλλα από τα αδρανή υλικά. (Veit al.2005 Cui & Forssberg, 2003). Ο διαχωρισμός με βάση την πυκνότητα των σωματιδίων, όπως διαχωρισμός sink-float, σπασμωδικής κίνησης, ανοδικός διαχωρισμός, χρησιμοποιούνται επίσης για να διαχωρίσουν τα μέταλλα από τα αμέταλλα κλάσματα σε PCB απορρίμματα.

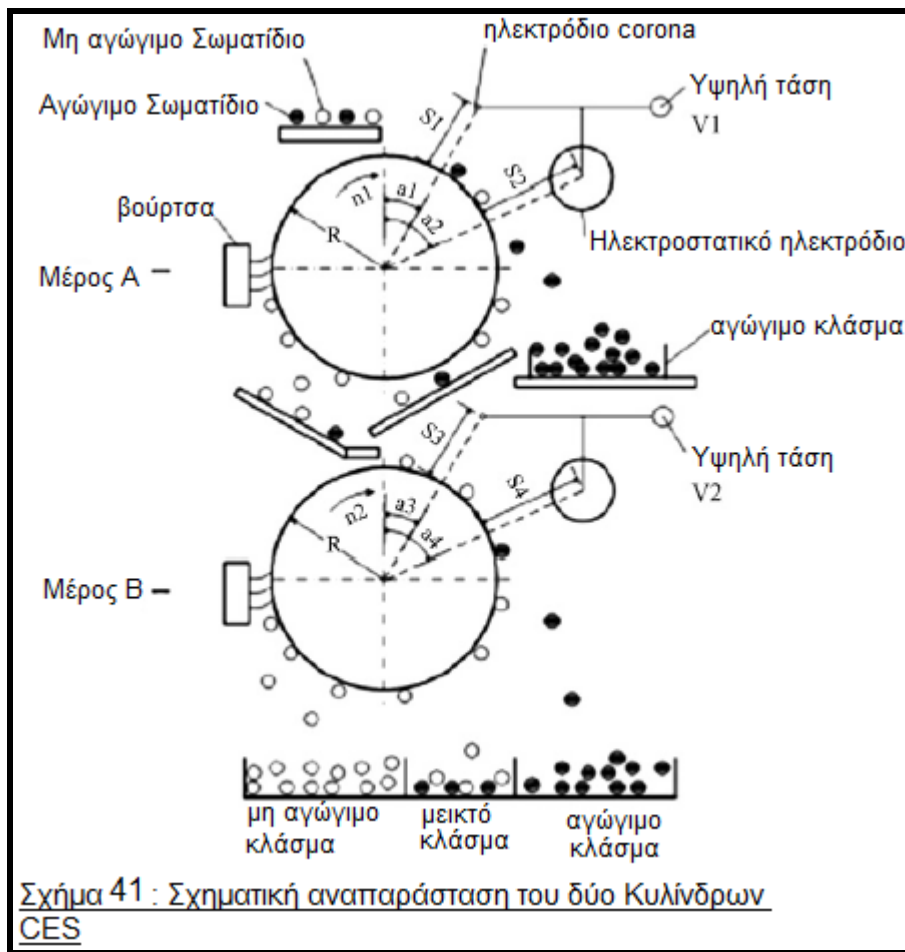
## ηλεκτροστατικός διαχωρισμός Corona (CES)

Ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός Corona (CES) είναι φιλικός προς το περιβάλλον (χωρίς υγρά απόβλητα ή αέρια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας) και είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την ανάκτηση των μετάλλων από τα απόβλητα PCB. Ο CES (Σχήμα. 39) βασίζεται στις ακραίες διαφορές στην πυκνότητα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα των μεταλλικών και μη μεταλλικών υλικών από το κονιοποιημένο PCB. Σύμφωνα με μια έκθεση από την ομάδα της Σαγκάης, τα αποτελέσματα των παραμέτρων λειτουργίας του CES και οι ιδιότητες των μετάλλων μέσα σε αμέταλλα (όπως το σχήμα των σωματιδίων και το μέγεθος των σωματιδίων). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο CES είναι μια σημαντική τεχνολογία κατάλληλη για διαχωρισμό των μετάλλων από τα αμέταλλα, τα μεγέθη των σωματιδίων μεταξύ 0,6 και 1,2 χιλιοστών ήταν πιο εφικτά για τον διαχωρισμό σε βιομηχανικές εφαρμογές .

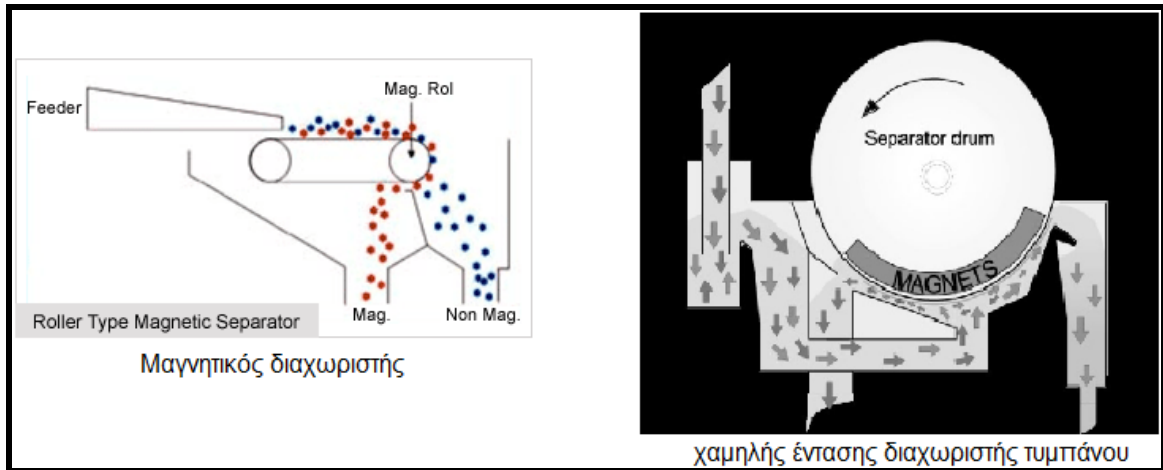
Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι η κίνηση των σωματιδίων εξαρτάται από την ακτίνα , την πυκνότητα και το πλάτος της εφαρμοζόμενης τάσης. Μέσα από τη συσχέτιση της προσομοίωσης και των πειραματικών αποτελεσμάτων, τα καλά αποτελέσματα διαχωρισμού, επιτυγχάνονται κάτω από τις βελτιστοποιημένες παραμέτρους λειτουργίας:  $U = 20-30 \text{ kV}$ ,  $L = L_1 = L_2 = 0,21 \text{ m}$ ,  $R_1 = 0.114$ ,  $R_2 = 0,019 \text{ m}$ ,  $\Theta_1 = 20^\circ$  και  $\Theta_2 = 60^\circ$  .

Αναφορικά με τους περιορισμούς από την χρήση ενός μόνο κυλίνδρου CES, είναι η πρόσμειξη των μη αγωγίμων προϊόντων και η σταθερότητα της διαδικασίας διαχωρισμού, ένα σύστημα CES με δύο κυλίνδρους κατασκευάστηκε όπως φαίνεται στο Σχ. 41. Σε σύγκριση με έναν κύλινδρο CES, τα αγωγή προϊόντα αυξήθηκαν κατά 8,9%, τα μικτά προϊόντα μειώθηκαν κατά 45% και η ικανότητα παραγωγής αυξήθηκε κατά 50% για την επεξεργασία των θρυμματισμένων αποβλήτων PCBs με τον CES δύο κυλίνδρων . Επιπλέον, η διαδικασία διαχωρισμού με CES δύο κυλίνδρων είναι πιο σταθερή. Ως εκ τούτου, ο CES δύο κυλίνδρων είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος διαχωρισμού για ανακύκλωση θρυμματισμένων αποβλήτων PCB.

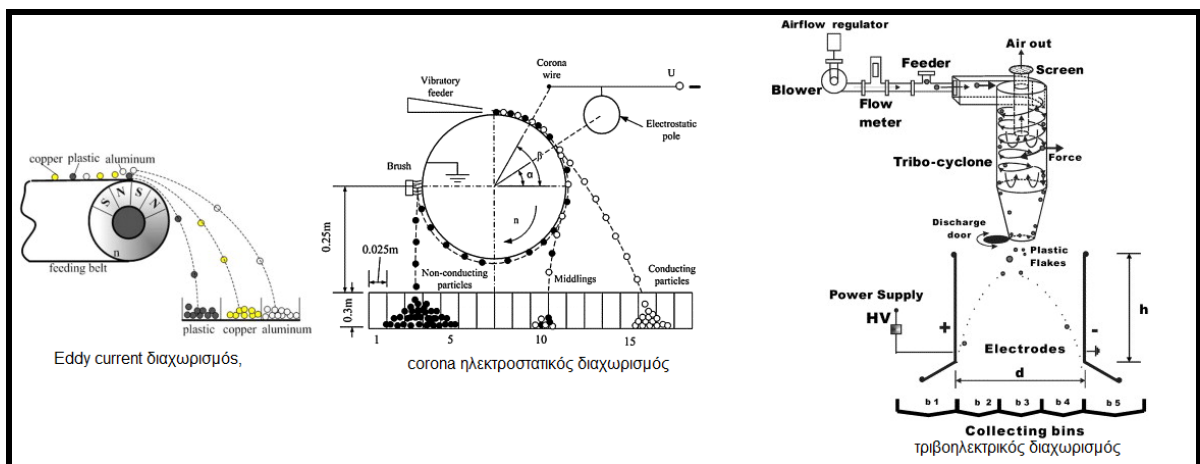




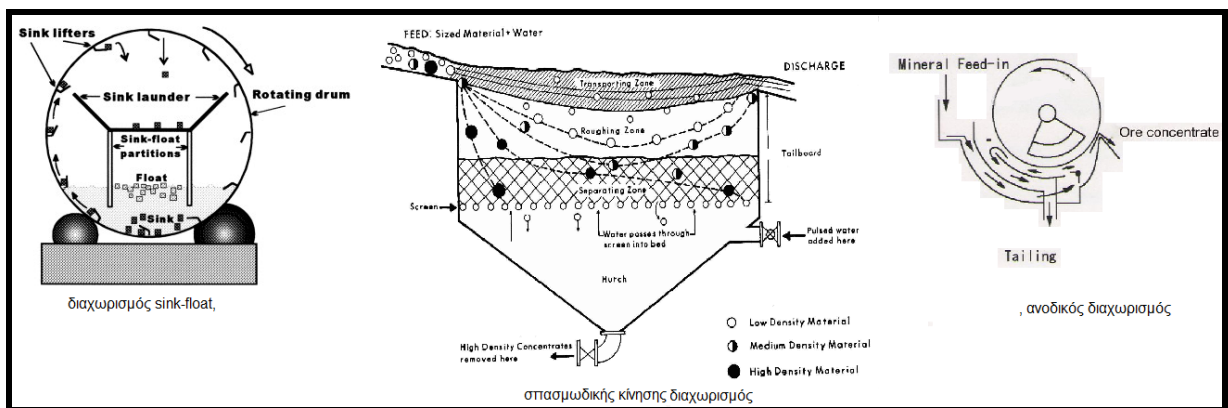
Σχήμα 42 : Μύλος κοπής, Φυγόκεντρος μύλος και εκ περιτροπής διαιρέτης του δείγματος



Σχήμα 43 : Μαγνητικός διαχωριστής και διαχωριστής χαμηλής έντασης τυμπάνου.



Σχήμα 44 : Διαχωριστής Eddy current , Ηλεκτροστατικός διαχωριστής Corona και τριβοηλεκτρικός διαχωριστής



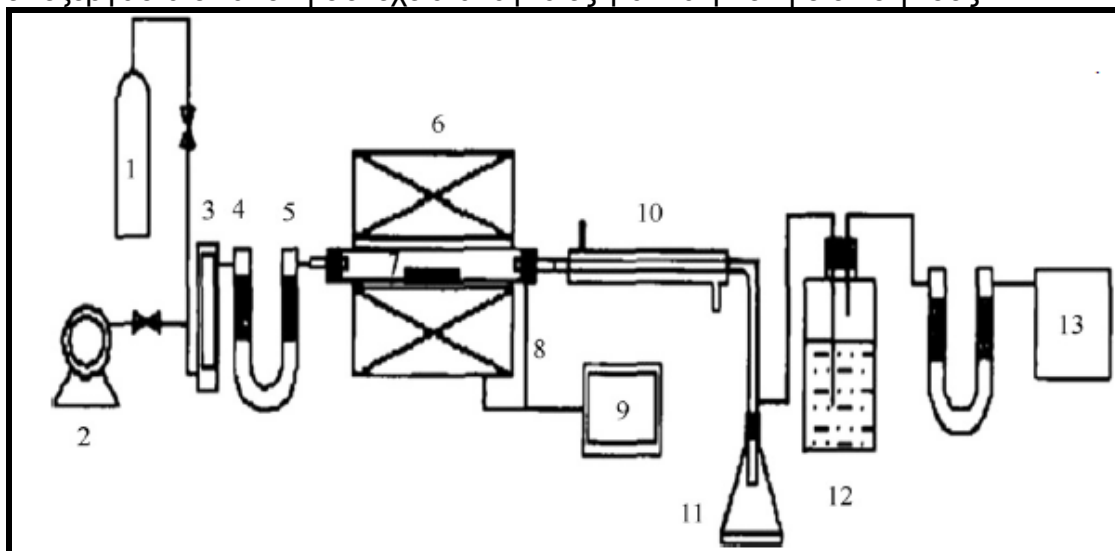
Σχήμα 45 : Διαχωριστής Sink-float, Διαχωριστής σπασμωδικών κινήσεων και ανοδικός διαχωριστής

### 5.2.1.2. Πυρομεταλλουργία

Η πυρομεταλλουργία είναι μια παραδοσιακή τεχνολογία για την ανάκτηση των μη σιδηρούχων μετάλλων, καθώς και των πολύτιμων μετάλλων από τα απόβλητα PCB. Μερικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των ορυκτών θα μπορούσαν να προσφέρουν εναλλακτικές λύσεις για την ανάκτηση των μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα. Παραδοσιακά, η πυρομεταλλουργική τεχνολογία έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων από τα ΑΗΗΕ, για την αναβάθμιση του μηχανικού διαχωρισμού ο οποίος δεν μπορεί να ανακτήσει αποτελεσματικά τα πολύτιμα μέταλλα. Η πυρομεταλλουργία περιλαμβάνει την : αποτέφρωση, τήξη σε φούρνο τόξου πλάσματος ή υψικάμινου, σύντηξη, τήξη και αντιδράσεις σε αέρια φάση σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, προηγμένης τεχνολογίας χυτήρια εξαρτώνται ιδιαίτερα από τις επενδύσεις σε εξοπλισμό και από την επεξεργασία των αέριων ρύπων. Η πυρόλυση είναι η χημική αποσύνθεση των οργανικών υλικών με θέρμανση υπό την απουσία οξυγόνου ή οποιονδήποτε άλλων αντιδραστηρίων. Η πυρόλυση των οργανικών υλικών που περιέχονται σε απόβλητα PCB οδηγεί στο σχηματισμό αερίων, ελαίων, και στερεών υπολειμμάτων (από απανθράκωση )που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για χημικά ή καύσιμα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απόδοση του υγρού ήταν 15-21%, η απόδοση του φυσικού αερίου 15-20% και η απόδοση των στερεών υπολειμμάτων περίπου 60%, όπου ελήφθησαν σε ατμόσφαιρα αζώτου, όπως φαίνεται στο σχήμα. 46 .Τα υγρά προϊόντα είχαν υψηλή μεικτή θερμογόνο δύναμη και θα μπορούσαν να ανακυκλωθούν, όπως για μαζούτ, μετά από απλή επεξεργασία. Ωστόσο, η πυρόλυση επίσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό τις επενδύσεις σε εξοπλισμό και τα υπολείμματα της είναι ένα μίγμα οργανικών και διάφορων μετάλλων τα οποία θα πρέπει να διαχωριστούν περαιτέρω.

Κατά την επεξεργασία τα θρυμματισμένα υπολείμματα καίγονται σε έναν κλίβανο ή σε ένα τηγμένο λουτρό για να αφαιρεθούν τα πλαστικά, ενώ τα πυρίμαχα οξειδία σχηματίζουν μια φάση σκωρίας μαζί με κάποια άλλα μεταλλικά οξειδία. Περαιτέρω, τα υλικά ανακτώνται, συλλέγονται ή καθαρίζονται με τη χρήση μιας χημικής επεξεργασίας. Το κόστος της ενέργειας που καταναλώνεται από την διαδικασία αυτή μειώνεται από την καύση πλαστικών και άλλων εύφλεκτων υλικών στην τροφοδοσία. Θα πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι η εφαρμογή των αποτελεσμάτων από τον τομέα της επεξεργασίας ορυκτών στην επεξεργασία των ηλεκτρονικών αποβλήτων έχει περιορισμούς διότι το μέγεθος των σωματιδίων που εμπλέκονται και το περιεχόμενο του υλικού είναι αρκετά διαφορετικό στα δύο αυτά συστήματα. Τα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρονικά που ανακυκλώνονται σε χυτήρια αντιπροσωπεύουν το 10-14% της συνολικής διακίνησης, ενώ το υπόλοιπο εξορύσσεται κυρίως από συμπυκνώματα χαλκού στην Noranda, συμπυκνώματα μολύβδου στο Boliden, διάφορα βιομηχανικά απόβλητα και τα υποπροϊόντα που προέρχονται από άλλες βιομηχανίες μη σιδηρούχων στην Umicore. Πρόσφατα, μια τροποποιημένη πυρομεταλλουργική μέθοδος για την ανάκτηση μετάλλων από PCB έχει προταθεί (Zhou et al., 2010) που δείχνει ότι η προσθήκη 12 wt.% NaOH σαν υλικό σχηματισμού σκωρίας προάγει τον ουσιαστικό διαχωρισμό των μετάλλων από την σκωρία, τα κατάλοιπα της σκωρίας στο στάδιο της διογκώσεως βρέθηκαν να ευνοούν τον διαχωρισμό του Cu από τα άλλα μέταλλα και να επιτρέπει στα ευγενή μέταλλα να εισέλθουν στη φάση μετάλλου στον μεγαλύτερο δυνατό βαθμό. Επιπλέον, η

προκύπτουσα σκωρία αποδείχθηκε ότι είναι πολύ αποτελεσματική για τον καθαρισμό του φυσικού αερίου που παράγεται από την πυρόλυση. Τελικά το ποσοστό της ανάκτησης για τα παρακάτω μέταλλα Cu 68,4%, 92,6% Ag και 85,5% Au θα μπορούσε να επιτευχθεί μέσω αυτής της διαδικασίας, επιβεβαιώνοντας εκ των προτέρων τη δυνατότητα της τροποποιημένης αυτής πυρομεταλλουργικής μεθόδου για την ανάκτηση μετάλλων από τα PCB. Ωστόσο, η πυρομεταλλουργική επεξεργασία των ηλεκτρονικών αποβλήτων πάσχει από κάποια όρια ιδίως η ανάκτηση των μετάλλων όπως το αλουμίνιο και ο σίδηρος, καθώς αυτά τα μέταλλα μεταφέρονται στην σκωρία. Η παρουσία των βρωμιωμένων επιβραδυντικών φλόγας στην τροφοδοσία στα χυτήρια μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διοξινών, εκτός εάν είναι ειδικές εγκαταστάσεις και είναι εγκατεστημένα τα κατάλληλα μετρά αντιμετώπισης και τα πολύτιμα μέταλλα λαμβάνονται στο τέλος της διαδικασίας. Επιπλέον, η πυρομεταλλουργία συνεισφέρει σε περιορισμένο βαθμό στην αναβάθμιση της αξίας των μετάλλων και υδρομεταλλουργικές τεχνικές και / ή ηλεκτροχημική επεξεργασία είναι στη συνέχεια αναγκαίες για να γίνει η διύλιση τους.



Σχήμα 46 : Πειραματική συσκευή για την πυρόλυση: (1) φιαλίδιο αζώτου, (2) της αντλίας αέρα (3), μετρητής ροής αερίου (4), σωλήνας ξήρανσης, (5) σωλήνας χαλαζία, (6) ηλεκτρική κάμινος, (7) πλακέτα χαλαζία, (8) Θερμοζεύγος, (9) ελεγκτής θερμοκρασίας (10), σωλήνας ψύξης (11), φιάλη συλλογής (12), αλκαλικό διάλυμα, (13) σακούλα αερίο



### 5.2.1.3. Υδρομεταλλουργία

Η υδρομεταλλουργία είναι μια άλλη παραδοσιακή τεχνολογία για την ανάκτηση των πολυτίμων μετάλλων από τα απόβλητα PCB. Τα κύρια βήματα στην υδρομεταλλουργία αποτελούνται από μια σειρά όξινης ή καυστικής έκπλυσης (κυανιούχη έκπλυση, έκπλυση αλογονιδίου, έκπλυση θειουρίας, έκπλυση θειοθειϊκή, κλπ.) των στερεών υλικών.

Η έκπλυση είναι η διαδικασία της εξαγωγής ενός διαλυτού συστατικού από ένα στερεό με τη βοήθεια ενός διαλύτη: Για τα ηλεκτρονικά απόβλητα η έκπλυση περιλαμβάνει ένα οξύ και / ή επεξεργασία με ένα αλογονίδιο και οφείλεται στο γεγονός ότι η έκπλυση οξέως είναι μια εφικτή προσέγγιση για την απομάκρυνση των μετάλλων της βάσης έτσι ώστε να απελευθερωθεί η επιφάνεια των πολύτιμων μετάλλων. Τα διαλύματα στη συνέχεια υποβάλλονται σε διαδικασίες διαχωρισμού και καθαρισμού, όπως της καθίζησης των προσμείξεων, της εκχύλισης με διαλύτη, της προσρόφησης και της ανταλλαγής ιόντων για την απομόνωση και την συγκέντρωση των ενδιαφερόμενων μετάλλων. Κατά συνέπεια, τα διαλύματα αυτά επεξεργάζονται μέσω μιας ηλεκτρολυτικής διαδικασίας, χημικής διεργασίας αναγωγής ή κρυστάλλωσης για να συλλεχθούν τα μέταλλα.

Διπλή προκατεργασία έκπλυσης με οξειδωτικό οξύ για την ανάκτηση των βασικών μετάλλων στα απόβλητα PCB και στη συνέχεια έκπλυση με οξύ θειουρίας και ανταλλαγής Zn / Fe χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του χρυσού και του αργύρου. Το αποτέλεσμα έδειξαν ότι η διπλή προεπεξεργασία έκπλυσης σε οξειδωτικό οξύ παράγει λιγότερους επικίνδυνους αέριους ρύπους των οξειδίων του αζώτου από την απλή παραδοσιακή έκπλυση οξειδωτικού οξέως μίας φοράς. Ο ρυθμός απόπλυσης του χαλκού, του χρυσού και του αργύρου είναι 97,6%, 95,1%, 80,5% αντίστοιχα.

Μιας μικρής κλίμακας μελέτη διεξήχθη για την εφαρμογή των υδρομεταλλουργικών μεθόδων επεξεργασίας για την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων από τα PCB στα κινητά τηλέφωνα (Quinet et al, 2005).

Μια οξειδωτική έκπλυση θειικού οξέος διαλύει τον χαλκό και μέρος του αργύρου. Μια οξειδωτική έκπλυση χλωριού διαλύει το παλλάδιο και τον χαλκό. Η κυανίωση ανακτά τον χρυσό, το ασήμι, το παλλάδιο και μια μικρή ποσότητα του χαλκού. Για την ανάκτηση των μετάλλων από κάθε διάλυμα έκπλυσης, καταβύθιση με NaCl προτιμάται για την ανάκτηση του αργύρου από το θειικό μέσο, το παλλάδιο εξάγεται από το χλωριούχο διάλυμα με τσιμέντωση σε αλουμίνιο και ο χρυσός, το ασήμι και το παλλάδιο ανακτούνται από το κυανιούχο διάλυμα με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα. Τα βελτιστοποιημένα φύλλα ροής επιτρέπουν την ανάκτηση του 93% του αργύρου, του 95% του χρυσού και του 99% του παλλαδίου.

Η ανάκτηση των Cu, Pb και Sn από εξοπλισμό που περιέχει απορρίμματα PCB πραγματοποιείται με μία μηχανική επεξεργασία που συγκεντρώνει τα μέταλλα. Στο δεύτερο στάδιο, το συμπυκνωμένο κλάσμα διαλύεται με οξέα και κατεργάζεται με μια ηλεκτροχημική διαδικασία για την ανάκτηση του κάθε μετάλλου ξεχωριστά (Veit et al., 2006). Πρόσφατα, μια γενική προσέγγιση για την ανακύκλωση των διαλυμένων PCB μέσω της υδρομεταλλουργίας έχει προταθεί. Πρώτα τα θρυμματισμένα απορρίμματα των PCB πλένονται σε διάλυμα  $\text{NH}_3/\text{NH}_5\text{CO}_3$  για να διαλυθεί ο χαλκός. Αφού το διάλυμα απομακρύνεται με απόσταξη και το υπόλειμμα ανθρακικού χαλκού μετατραπεί σε οξείδιο του χαλκού με θέρμανση. Το παραμένον στερεό υπόλειμμα μετά την απομάκρυνση του χαλκού στη συνέχεια εκπλένεται με υδροχλωρικό οξύ

για την απομάκρυνση του κασσίτερου και του μολύβδου. Τα τελευταία υπόλειμμα χρησιμοποιούνται σαν ένα πληρωτικό στα PVC πλαστικά, τα οποία βρέθηκαν να έχουν την ίδια αντοχή σε εφελκυσμό όπως και οι χωρίς γέμισμα πλαστικές ύλες, αλλά έχουν υψηλότερο συντελεστή ελαστικότητας, υψηλότερη αντοχή στην τριβή και ήταν φθηνότερα (Liu et al., 2009)

#### 5.2.1.4. Βιομεταλλουργία

Η βιοτεχνολογία είναι μία από τις πλέον υποσχόμενες τεχνολογίες στην μεταλλουργική επεξεργασία. Τα μικρόβια έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα που υπάρχουν στο εξωτερικό τους περιβάλλον, στην κυτταρική τους επιφάνεια ή να τα μεταφέρουν μέσα στο κύτταρο τους για τις διάφορες ενδοκυτταρικές τους λειτουργίες. Αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να προάγει την επιλεκτική ή μη επιλεκτική ανάκτηση των μετάλλων. Η βιοεκχύλιση και η βιορρόφηση είναι οι δύο κύριοι τομείς της βιομεταλλουργίας για την ανάκτηση των μετάλλων. Η βιοεκχύλιση έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων και του χαλκού από μεταλλεύματα για πολλά χρόνια. Παρόλα αυτά περιορισμένες έρευνες διεξήχθησαν για την βιοεκχύλιση μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα, αλλά έχει αποδειχθεί ότι με την χρήση του βακτηρίου *C. violaceum*, ο χρυσός μπορεί να διαλυτοποιηθεί μικροβιακά από τα PCB (Faramarzi et al., 2004) και χρησιμοποιώντας βακτηριακές ομάδες εμπλουτισμένες από φυσικό οξύ αποστράγγισης ορυχείου, ο χαλκός θα μπορούσε να διαλυτοποιηθεί αποτελεσματικά από τα PCB απόβλητα σε περίπου 5 ημέρες (Xiang et al., 2010). Η εξαγωγή του χαλκού κυρίως επιτυγχάνεται έμμεσα μέσω της οξειδωσης από ιόντα τρισθενούς σιδήρου που παράγονται από τα βακτήρια οξειδωσης σιδηρούχων ιόντων, Μια διαδικασία δύο σταδίων είναι αναγκαία για την ανάπτυξη αυτών των βακτηριδίων και για την απόκτηση του κατάλληλου ρυθμού οξειδωσης των ιόντων του δισθενούς σιδήρου. Η μέθοδος της βιορρόφησης είναι μια παθητική φυσικοχημική αλληλεπίδραση μεταξύ των φορτισμένων ομάδων στην επιφάνεια των μικροοργανισμών και των ιόντων σε διαλύματα. Οι βιορροφητές παρασκευάζονται από το φυσικά άφθονο και / ή τα απόβλητα βιομάζας των μυκήτων, αλγών ή βακτηρίων. Οι φυσικοχημικοί μηχανισμοί όπως η ανταλλαγή ιόντων, η συμπλοκοποίηση, ο συντονισμός και η χηλίωση μεταξύ των ιόντων των μετάλλων και των συνδέσμων εξαρτώνται από τις ειδικές ιδιότητες της βιομάζας (ζωντανή ή νεκρή ή ως ένα παράγωγο προϊόν). Σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους ,η επεξεργασία με βάση την βιορρόφηση προσφέρει μια σειρά από πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό κόστος λειτουργίας, την ελαχιστοποίηση του όγκου της χημικής / βιολογικής λάσπης που πρέπει να αντιμετωπιστεί και την υψηλή απόδοση στην αποτοξίνωση. Ωστόσο, απαιτούνται περαιτέρω προσπάθειες, επειδή οι δυνατότητες της απορρόφησης των πολύτιμων μετάλλων σε διαφορετικούς τύπους βιομάζας είναι πολύ μεταβλητές και πολύ περισσότερη έρευνα πρέπει να πραγματοποιηθεί για να επιλεγεί η κατάλληλη βιομάζα από τα δισεκατομμύρια των μικροοργανισμών και των παραγώγων τους. Οι περισσότερες από τις έρευνες σχετικά με την βιορρόφηση εστιάζονται κυρίως στον χρυσό, περισσότερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στην βιορρόφηση του αργύρου από διαλύματα και την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων από πολυστοιχειακά διαλύματα.

### 5.2.2. Χημική ανακύκλωση

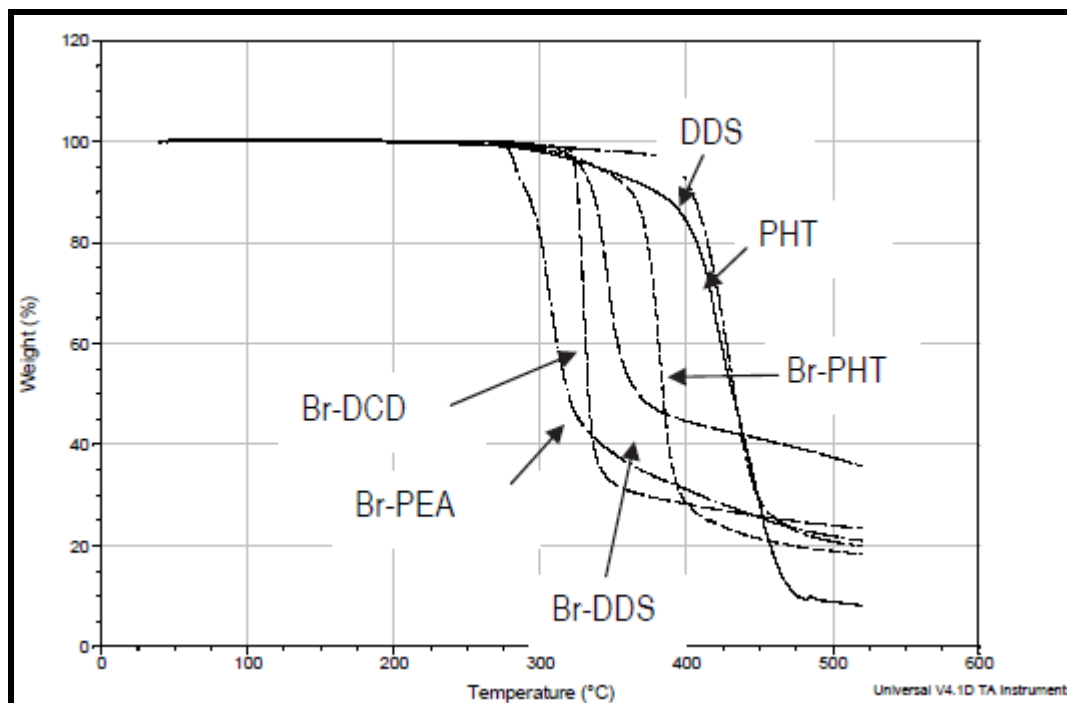
Η χημική ανακύκλωση αναφέρεται στην αποσύνθεση των πολυμερών αποβλήτων σε μονομερή ή μερικώς χρήσιμες χημικές ουσίες μέσω των χημικών αντιδράσεων. Σε αυτή την άποψη, η χημική ανακύκλωση αποτελείται από την διαδικασία της πυρόλυσης, την διαδικασία του αποπολυμερισμού χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμα ρευστά, την υδρογονολυτική υποβάθμιση και την διαδικασία της αεριοποίησης. Ο εξευγενισμός των προϊόντων (αέρια και έλαια) περιλαμβάνεται στη διαδικασία χημικής ανακύκλωσης και μπορεί να γίνει με συμβατικές μεθόδους διύλισης σε χημικά εργοστάσια. Το μεταλλικό κλάσμα μπορεί να αντιμετωπιστεί με πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές προσεγγίσεις, οι βιοτεχνολογικές μέθοδοι είναι ακόμα σε εμβρυακό στάδιο.

#### 5.2.2.1. Πυρόλυση

Η πυρόλυση των πολυμερών οδηγεί στο σχηματισμό αερίων, ελαίων και ανθράκων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για χημικά ή καύσιμα. Η πυρόλυση αποικοδομεί το οργανικό τμήμα των PCB αποβλήτων, καθιστώντας τη διαδικασία διαχωρισμού των κλασμάτων των οργανικών, μεταλλικών και γυάλινων ινών των PCB πολύ ευκολότερη και την ανακύκλωση του κάθε κλάσματος πιο βιώσιμη. Επιπλέον, εάν η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή, η διεργασία πυρόλυσης θα λιώσει τις κολλήσεις που χρησιμοποιούνται για την συγκράτηση των ηλεκτρικών εξαρτημάτων των PCB. Ο συνδυασμός της με την αφαίρεση και την ανάκτηση του οργανικού κλάσματος των PCB και την απομάκρυνση της κόλλησης, ενισχύει τον διαχωρισμό των συστατικών μετάλλων. Η θερμική συμπεριφορά των εποξειδικών ρητινών, η πιο κοινή μήτρα πολυμερούς σε PCB, έχει ευρέως ερευνηθεί ως βάση για την πυρολυτική ανακύκλωση. Οι βρωμιωμένες εποξυ ρητίνες θερμοστάθμισης είναι λιγότερο θερμικά σταθερές από τις αντίστοιχες μη-βρωμιωμένες. Αυτές εμφανίζουν μια φάση απότομης απώλειας βάρους στους 300-380 ° C ανάλογα με το σκληρυντικό, εκείνες που έχουν σκληρύνει από αρωματικές αμίνες και ανυδρίτες αποσυντίθενται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα. 47).

Ός επί το πλείστον βρωμιωμένες και μη βρωμιούχες φαινόλες και δισφαινόλες βρίσκονται στην πυρόλυση του πετρελαίου, ωστόσο η ισορροπία των φαινολών / διφαινολών και των βρωμιούχων / μη βρωμιωμένων ειδών εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα. Υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτεροι χρόνοι καθιστούν πιο εκτεταμένη την αποβρωμίωση (Luda et al., 2007, 2010). Το μέγεθος των σωματιδίων των PCB επηρεάζεται και από τη θερμοκρασία αποσύνθεσης, η αποικοδόμηση παρατείνεται όταν τα σωματίδια είναι μεγαλύτερα από 1 cm<sup>2</sup> λόγω του περιορισμού της μεταβίβασης της θερμότητας (Quan et al., 2009.). Όταν τα PCB (4 cm<sup>2</sup>) πυρολύθηκαν μέσα σε έναν σωληνοειδή τύπου κλίβανο στο εύρος των 300-700 ° C, παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχει σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας πάνω από τους 500 ° C, οι αποδόσεις τόσο στα αέρια και τα έλαια (9 και 78% αντίστοιχα), καθώς και στην ακαθάριστη θερμογόνο δύναμη (30kJ/kg). Ωστόσο, τα έλαια που μολυνθήκαν από

ρυπογόνα στοιχεία θα πρέπει να καθαριστούν για την περαιτέρω αξιοποίησή τους. (Guan et al., 2008). Οι πλακέτες που πυρολύονται σε έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης στους 850 ° C είναι πολύ πιο εύθραυστες και τα διάφορα κλάσματα τους μπορούν εύκολα να διαχωριστούν (Hall & Williams, 2007).



Σχήμα 47 : TGA του εποξυ-συστήματος που βασίζεται σε διγλυκιδυλαιθέρα της δισφαινόλης A ή διγλυκιδυλαιθέρα τετραβρωμοδιφαινόλης A (Br) σταυροειδών δεσμών χρησιμοποιώντας διαφορετικά σκληρυντικά. DDS: Diaminodiphenylsulphone. DCD: Diacyandiamide. PEA: πολυαιθυλενίου πολυαμινών. PHT: φθαλικός ανυδρίτης. (20 ° C / min, αζώτου)

#### 5.2.2.1.1. Πυρόλυση σε κενό

Έχει ως βασικό στόχο την ανάκτηση των κολλήσεων και να διευκολυνθεί ο διαχωρισμός των μετάλλων και των ινών γυαλιού από τα PCB υπολείμματα. Η πυρόλυση σε κενό μειώνει τον χρόνο παραμονής του οργανικού ατμού στον αντιδραστήρα και μειώνει την θερμοκρασία αποσύνθεσης, μειώνοντας την εμφάνιση και την ένταση των δευτερογενών αντιδράσεων.

Τα υπολείμματα της πυρόλυσης κενού στους 550 ° C από τα γυμνά υπολείμματα των PCB (25 cm<sup>2</sup>) συνθλίβονται και κατατάσσονται ανάλογα με το μέγεθος τους, το 99% του αρχικού του χαλκού, περιορίζεται σε σωματίδια > 0,4 χιλιοστά, οι ίνες που παραμένουν στα μικρότερα σωματίδια ανακτώνται μετά από πύρωση. Τα ελαία και τα αέρια της πυρόλυσης που συλλέγονται από την πυρόλυση αντιδραστήρα επεξεργάζονται περαιτέρω για την διύλιση τους (Long et al., 2010). Δύο διαφορετικές διατάξεις για την ανακύκλωση των αποσυναρμολογημένων PCB (10-15 cm<sup>2</sup>) έχουν προταθεί: στην πρώτη, ο φυγοκεντρικός διαχωρισμός της συγκολλησέως (240 ° C) ακολουθήθηκε από την πυρόλυση σε κενό του υπολείμματος (600 ° C). Στη δεύτερη, πυρόλυση σε κενό (600 ° C) που ακολουθείται από φυγοκεντρικό διαχωρισμό του υπολείμματος στους 400 ° C, προκειμένου να συλλεχθούν κολλήσεις έτοιμες για επαναχρησιμοποίηση (Zhou & Qij, 2010?. Zhou et al., 2010)

### 5.2.2.2. Αφαλογόνωση ή απαλογόνωση

Η μόλυνση του ελαίου από επιβλαβείς ενώσεις παραμένει ένα σοβαρό θέμα με ισχυρό αντίκτυπο στη υλική και θερμική ανακύκλωση: φαινόλες που περιέχουν βρώμιο, είναι δυνητικά επικίνδυνες ουσίες που εκπέμπονται κατά τη θέρμανση των πολυμερών επιβραδυντικών φλόγας με TBBA επιβραδυντές φλόγας. Στην πραγματικότητα βρωμιωμένες φαινόλες πιθανότατα να σχηματίζουν PBDD / PBDF μέσω συμπύκνωσης Ullmann, μολύνοντας τα προϊόντα της πυρόλυσης. Έτσι, η μείωση του ποσού των βρωμιωμένων φαινολών στην πυρόλυση του ελαίου υπέρ των λιγότερο τοξικών ουσιών είναι ένας τρόπος για να προστεθεί αξία στην όλη διαδικασία της ανακύκλωσης των PCB. Απόπειρες απαλογόνωσης έχουν διεξαχθεί σχετικά με πρότυπες ενώσεις, άμεσα στην πυρόλυση των PCB υπολειμμάτων ή με τη διύλιση του ελαίου της πυρόλυσης.

Η επιτυχής προσέγγιση για την αποβρωμίωση των υπολειμμάτων των PCB διεξήχθη με πυρόλυση υπό την παρουσία NaOH ή νατρίου που περιέχει πυριτικά άλατα ως αποτέλεσμα μια ενισχυμένης έκλυσης βρωμομεθανίου και την κατάθλιψη του σχηματισμού βρωμιωμένων φαινολών (Blazso et al., 2002). Διάφοροι συνδυασμοί καταλυτών πυρόλυσης και απορροφητήρες για αλογονωμένες ενώσεις ( $\text{CaCO}_3$  και κόκκινη πάστα) μείωσαν επίσης το ύψος όλων των ετεροατόμων στα έλαια της πυρόλυσης των PCB: μετά την πυρόλυση στους 300-540 ° C τα έλαια μεταβιβάζονται σε έναν δεύτερο καταλυτικό αντιδραστήρα (Vasile et al., 2008).

PBDD / PBDF που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση από τους 850 έως τους 1200 °C των PCB καταστρέφονται υπό ελεγχόμενες συνθήκες καύσης (1200° C): η συνολική περιεκτικότητα τους μειώθηκε κατά περίπου 50% αυξάνοντας την θερμοκρασία της πυρόλυσης από τους 850 στους 1.200 °C. Εάν προστεθεί CaO στην τροφοδοσία, η αναστολή του 90% των PBDD / PBDF συμβαίνει με την πρόληψη του σχηματισμού των HCl και HBr που διαβρώνουν τον εξοπλισμό (Lai et al., 2007). Υγρά προϊόντα που λαμβάνονται από την πυρόλυση των AHHE και των PCB γενικά και των μιγμάτων τους, αναβαθμίζονται με θερμική και καταλυτική υδρογόνωση. Η επίδραση της θερμικής υδρογόνωσης βελτιώνεται χρησιμοποιώντας καταλύτες όπως της εμπορικής υδρογόνωσης DHC-8 και με μέταλλα που φέρουν ενεργό άνθρακα. Τα αναβαθμισμένα προϊόντα της αποικοδόμησης διαχωρίζονται σε υγρά και αέρια κατάλοιπα. Υγρά με υψηλή ποσότητα αρωματικών ελήφθησαν, αλλά οι περισσότερες των επικίνδυνων τοξικών ενώσεων έχουν εξαλειφθεί μετά την υδρογόνωση και τη μετατροπή τους σε αέριο HBr (Vasile et al., 2007.).

Η ύδρο-αφαλογόνωση μέσω υδρογονοδοτών είναι μια πολλά υποσχόμενη λύση για την καταστροφή του αλογόνου που περιέχει αρωματικά στην πυρόλυση του ελαίου και τη μετατροπή τους σε μη αλογονωμένα αρωματικά και πολύτιμο υδραλογόνο. Έχει διαπιστωθεί ότι το PP είναι ένας αποτελεσματικός και εκλεκτικός παράγοντας ύδρο-αφαλογόνωσης επειδή μόνο HBr ανακτήθηκε στους 290 - 350 ° C από ένα μίγμα χλωριωμένων και βρωμιούχων φαινολών, το PP ήταν αποτελεσματικό επίσης στην αναβάθμιση του ελαίου πυρόλυσης (Hornung et al. 2003 Balabanovich et al., 2005). Πρόσφατα άλλα πολυμερή έχουν δοκιμαστεί για την αφαλογόνωση ενός μοντέλου βρωμιωμένων φαινολών. Από την πυρόλυση του ισομοριακού μίγματος διαφόρων πολυμερών με 2,4 - διβρωμοφαινόλης (DBP), το βρώμιο

ανακτήθηκε ως πολύτιμο HBr σε αέρια ,τοξικές βρωμιωμένες ενώσεις στα έλαια ή περιορισμένο στο απανθρακωμένο υπόλειμμα.

Το LDPE βρέθηκε σχεδόν τόσο αποτελεσματικό όσο τα PP, PBD και το HDPE και ήταν ελαφρώς λιγότερο αποτελεσματικό, ενώ η δραστηριότητα των PS, πολυαμιδίων και PAN ήταν φτωχή. Το Br ανακτήθηκε εν μέρει στο υδατοδιαλυτό κλάσμα, όταν τα πολυμερή περιείχαν άζωτο (Πίνακας 9) (Luda & Balabanovich, 2011).

Επειδή αυτά τα πολυμερή είναι παρόντα σε σημαντική ποσότητα στο οργανικό κλάσμα των WEEE ή ακόμη και σε άλλα στερεά απόβλητα, η δράση τους μπορεί να θεωρηθεί ως μια βιώσιμη και βολική μέθοδος για την ανακύκλωση των PCB.

Συνθήκες πυρόλυσης		% Του συνολικού Br στα κλάσματα πυρόλυσης			
συστατικά	T ( °C )	αέρια	έλαια	υπολείμματα	H <sub>2</sub> O διαλ.
DBP	330	5	88	7	0
DBP+HDPE	330	77	0	23	0
DBP+LDPE	330	85	0	15	0
DBP+PBD	330	73	1	26	0
DPB+PS	330	49	51	0	0
DBP+PA-6	350	45	20	0	35
DBP+PA-6,6	350	59	4	12	26
DBP+PAN	330	35	23	15	27

Πίνακας 9 : ποσοστό του βρωμίου που προκύπτει στα διάφορα κλάσματα από πυρόλυση 2,4 - διβρωμοφαινόλης (DBP) με χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE), πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), πολυστυρένιο (PS), πολυβουταδιένιο (PBD), πολυαμίδια (PA-6, , PA-6, 6), πολυακρυλονιτρίλιο (PAN).

### 5.2.2.3. Αποπολυμερισμός σε υπερκρίσιμα ρευστά

Υπερκρίσιμη μεθανόλη και νερό έχουν ελεγχθεί για τον αποπολυμερισμό των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών στα PCB για τους σκοπούς της ανακύκλωσης: η κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση της μεθανόλης (Tc: 240 ° C, Pc: 8,09 MPa) σε σύγκριση με εκείνης του ύδατος (Tc: 374 ° C, Pc: 22,1 MPa) επιτρέπουν ηπιότερες συνθήκες.

Στους 350 ° C, τα έλαια των θρυμματισμένων PCB (<1mm) κατεργάζονται με υπερκρίσιμη μεθανόλη που περιλαμβάνει φαινόλη με καθαρότητα 58%, πολύ υψηλότερη από εκείνης που παράγεται από τις άλλες συμβατικές μεθόδους της πυρόλυσης. Τα έλαια δεν περιέχουν βρωμιούχες ενώσεις που οφείλονται στην πλήρη αποσύνθεση και αποβρωμίωση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής. Μεγάλη ποσότητα HBr υπήρχε στα αέρια προϊόντα, το οποίο θα μπορούσε να ανακτηθεί αποτελεσματικά με απλή απόσταξη. Τα μεταλλικά στοιχεία στα απόβλητα PCB συμπυκνώνονται αποτελεσματικά έως 62% στο στερεό υπόλειμμα. Ο μεγαλύτερος χρόνος της αντίδρασης και η χαμηλότερη θερμοκρασία είναι ευνοϊκές για την υψηλότερη απόδοση ελαίου (Xiu & Zhang, 2010).

#### 5.2.2.4. Αεριοποίηση και συν-καύση

Η αεριοποίηση των οργανικών υλικών τα μετατρέπει σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (αέριο σύνθεσης) με την αντίδραση της πρώτης ύλης σε υψηλές θερμοκρασίες με ελεγχόμενη ποσότητα οξυγόνου και / ή ατμού: Το αέριο σύνθεσης είναι και το ίδιο ένα καύσιμο ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενδιάμεσο μέσον για την παραγωγή χημικών προϊόντων ή ακόμα και στην καύση του φυσικού αερίου σε τουρμπίνες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η σταδιακή αεριοποίηση των ΑΗΗΕ και των PCB περιλαμβάνει την πυρόλυση (550 ° C) και την υψηλής θερμοκρασίας αεριοποίησης (> 1230 ° C). Η καύση ή συν-καύση ανταγωνίζεται με την αεριοποίηση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Μια ορισμένη ποσότητα βρωμίου που περιέχεται στα απορρίμματα μετατρέπεται σε τέφρα (συν-καύση) ή κάρβουνο (αεριοποίηση), ενώ το μεγαλύτερο μέρος του μετατρέπεται σε αέριο καύσης ή σε αέριο σύνθεσης όπου: Το βρώμιο μπορεί να ανακτηθεί χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα συστήματα υγρού καθαρισμού. Μια συγκριτική περιβαλλοντική ανάλυση αυτών των δύο ανταγωνιστικών μεθόδων, που προορίζονται για την ανάκτηση του βρωμίου και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, διεξήχθη σχετικά με την ανακύκλωση της ίδιας μικτής τροφοδοσίας από PCB / πράσινα απόβλητα. Ενώ και οι δύο μέθοδοι βρέθηκαν να είναι οικολογικά αποδοτικές, η σταδιακή αεριοποίηση ήταν η πιο αποδοτική από ενεργειακής άποψης, καθώς έχει ένα δυνητικά μικρότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο από ότι η συν-καύση και επιτρέπει μια πιο αποτελεσματική συλλογή του βρωμίου (Bientinesi & Petarca, 2009).

### 5.3. Διάφορες προεπιλεγμένες μέθοδοι επεξεργασίας των PCB απόβλητων.

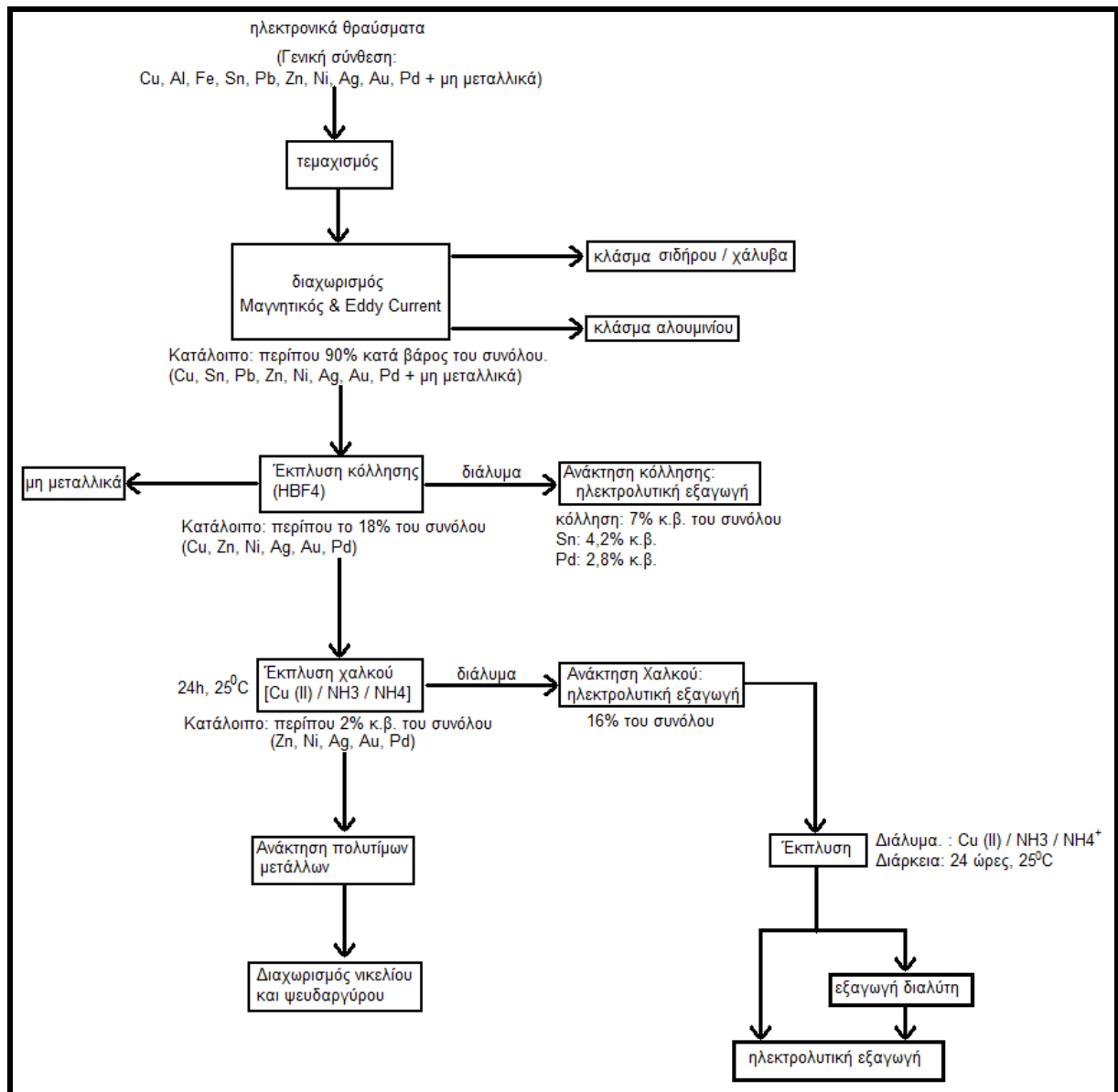
#### Μέθοδος 1<sup>η</sup> :Χρήση επιλεκτικής έκπλυσης και ανάκτηση των μετάλλων υψηλής καθαρότητας από τα PCB

Η επιλογή αυτής της διαδικασίας περιλαμβάνει τέσσερα βασικά στάδια:

1. μηχανική προ-επεξεργασία ,που περιλαμβάνει τον τεμαχισμό, μαγνητικό διαχωρισμό, διαχωρισμό δινορευμάτων και την ταξινόμηση,
2. έκπλυση των κολλήσεων με φθοροβορικό οξύ και Τι ιόντων ως οξειδωτικό παράγοντα
3. ανάκτηση του χαλκού που περιλαμβάνει την έκπλυση με αμμωνία-διάλυμα άλατος αμμωνίου, καθαρισμός με εκχύλιση διαλύτη με οργανικά LIX 26 και ηλεκτρολυτική εξαγωγή
4. ανάκτηση υψηλής καθαρότητας πολυτίμων μετάλλων (Au, Ag and Pd) με aqua regia.

Σχηματική προεπισκόπηση της επιλογής της μεθόδου1 παρουσιάζεται στο σχήμα 48.

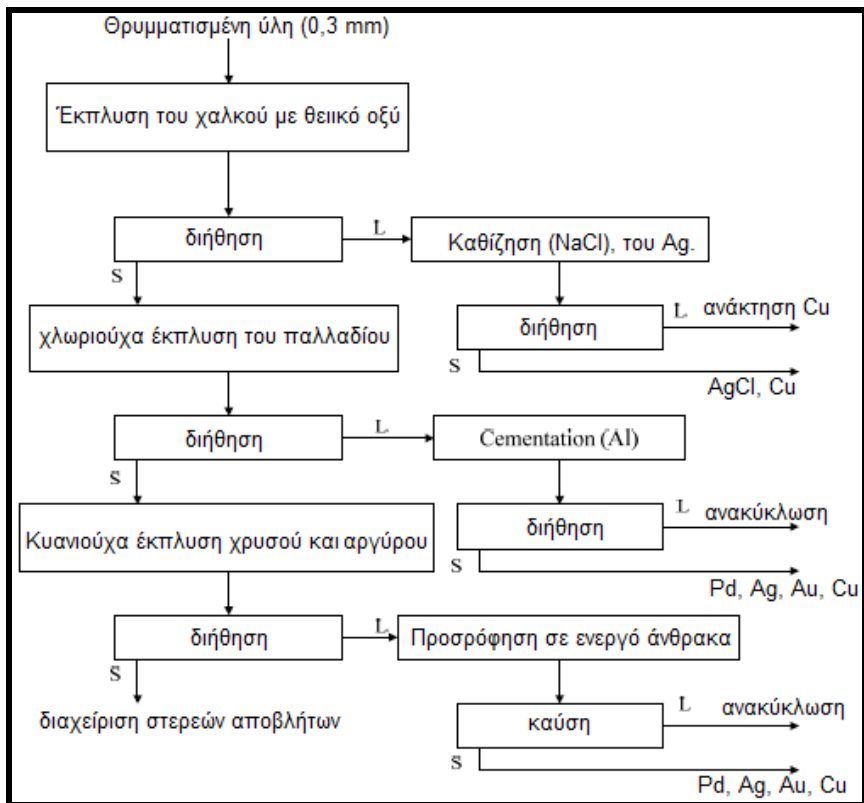




Σχήμα 48 : διάγραμμα ροής μεθόδου 1 με την χρήση επιλεκτικής έκπλυσης και ανάκτησης των μετάλλων υψηλής καθαρότητας από τα PCB

## Μέθοδος 2<sup>η</sup> : Χρήση συμβατικής έκπλυσης για την ανάκτηση των μετάλλων από τα απόβλητα PCB

Η επιλογή της μεθόδου αυτής αντιπροσωπεύει μια μέθοδο μικρής κλίμακας για την εκχύλιση και την ανάκτηση του χαλκού και των πολύτιμων μετάλλων από απόβλητα PCB. Μετά την κοκιοποίηση, το υλικό υποβάλλεται σε πολλές υδρομεταλλουργικές οδούς επεξεργασίας: έκπλυση με θειικό οξύ και καθίζηση για την ανάκτηση Cu. Έκπλυση χλωριδίου που ακολουθείται από την συγκόλληση των Pd, Ag, Au και την ανάκτηση του Cu, κυανίωση και προσρόφηση με ενεργό άνθρακα για την ανάκτηση του Au και του Ag. Το προτεινόμενο διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο Σχήμα 49.

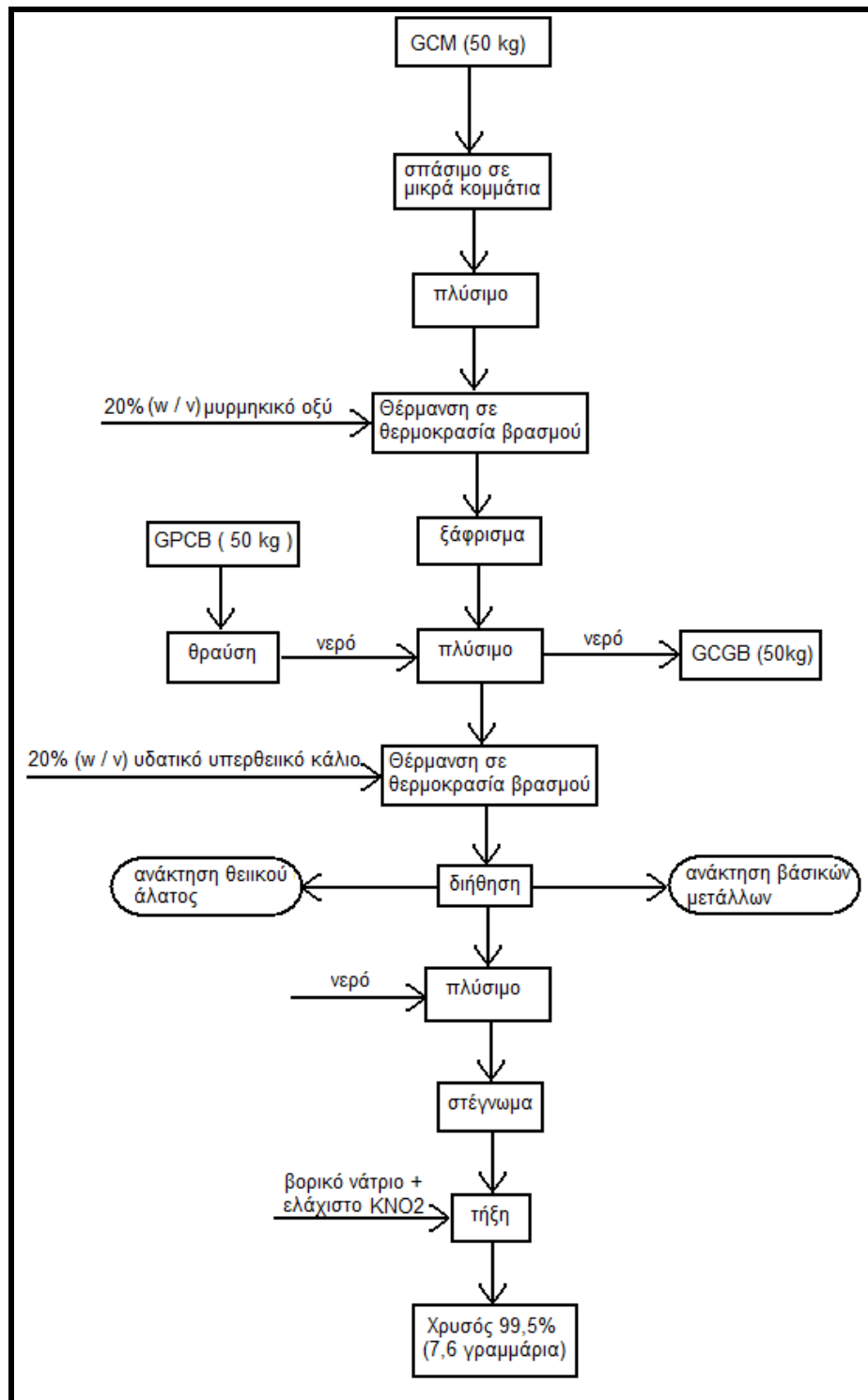


Σχήμα 49 : διάγραμμα ροής μεθόδου 2 με Χρήση συμβατικής έκπλυσης για την ανάκτηση των μετάλλων από τα απόβλητα PCB

### Μέθοδος 3<sup>η</sup> : Χρήση οικολογικής έκπλυσης για την ανάκτηση μετάλλων από απόβλητα PCB

Η επιλογή αυτής της μεθόδου βασίζεται ιδιαίτερα στην ανάκτηση του χρυσού από τα ηλεκτρονικά απόβλητα χρησιμοποιώντας "φιλικά προς το περιβάλλον" ή "πράσινα" αντιδραστήρια. Μη τοξικά αντιδραστήρια μυρμηκικού οξέος και υπερθειϊκού καλίου χρησιμοποιούνται για την έκπλυση του Au σε θερμοκρασία βρασμού. Τα μέταλλα, που λαμβάνονται ως υποπροϊόντα μπορούν να ανακτηθούν μέσω ηλεκτρολυτικής εξαγωγής. Ο χρυσός ανακτάται με τήξη.

Η επιλογή αυτής της μεθόδου παρουσιάζεται στο Σχήμα 50.



Σχήμα 50 : διάγραμμα ροής της ανάκτησης χρυσού από επιχρυσωμένα PCB (GPCB), επίχρυσα γυάλινα βραχιόλια (GCGB) και επίχρυσους καθρέφτες (GCM)

## 6. Ανακύκλωση μπαταριών του φωτοβολταϊκού συστήματος

### 6.1. Εισαγωγή

Οι μπαταρίες χρησιμοποιούνται συχνά στα φωτοβολταϊκά συστήματα με σκοπό την αποθήκευση της ενέργειας που παράγεται από τη φωτοβολταϊκή γεννήτρια κατά τη διάρκεια της ημέρας και να τη παρέχει σε ηλεκτρικά φορτία όταν αυτή απαιτείται (κατά τη διάρκεια της νύχτας και τις μέρες που υπάρχει συννεφιά). Άλλοι λόγοι που οι μπαταρίες χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκά συστήματα είναι για την λειτουργία της φωτοβολταϊκής γεννήτριας κοντά στο σημείο μέγιστης ισχύος της, για να τροφοδοτηθούν ηλεκτρικά φορτία με σταθερές τάσεις και να παράσχει ρεύματα σε ηλεκτρικά φορτία και μετατροπείς. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ένας ελεγκτής φόρτισης της μπαταρίας χρησιμοποιείται σε αυτά τα συστήματα για την προστασία της μπαταρίας από υπερφόρτιση και υπερβολική αποφόρτιση.

Στα αυτόνομα συστήματα, η ενέργεια που παράγεται από τους ηλιακούς συλλέκτες συνήθως χρησιμοποιείται για να φορτίσει μια μπαταρία μολύβδου-οξέος. Άλλοι τύποι μπαταριών, όπως νικελίου-καδμίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν, αλλά τα πλεονεκτήματα της μολύβδου-οξέος μπαταρίας σε σχέση με τις άλλες, την καθιστούν την πιο δημοφιλή επιλογή. Η μπαταρία αποτελείται από μεμονωμένα κύτταρα. Κάθε κελί σε μια μπαταρία μολύβδου-οξέος παράγει μια τάση περίπου 2 Volts DC, έτσι μια μπαταρία των 12 Volt χρειάζεται 6 κύτταρα. Η χωρητικότητα της μπαταρίας μετριέται σε αμπερώρια ή Amp-ώρες (Ah). Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες μπαταριών αλλά οι πιο βασικές είναι :

#### ➤ **Συσσωρευτές μολύβδου (Pb)**

Η μπαταρία μολύβδου οξέος είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος τύπος μπαταρίας στα φωτοβολταϊκά συστήματα. Αν και οι μπαταρίες μολύβδου οξέος έχουν χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, μέτρια απόδοση και υψηλές απαιτήσεις συντήρησης, έχουν επίσης μεγάλη διάρκεια ζωής και χαμηλό κόστος σε σύγκριση με άλλους τύπους μπαταριών. Ένα από τα πλεονεκτήματα των μπαταριών μολύβδου οξέος είναι ότι είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μπαταρία για τις περισσότερες ηλεκτρονικές εφαρμογές (για παράδειγμα, στην εκκίνηση των κινητήρων αυτοκινήτων), και ως εκ τούτου η τεχνολογία αυτή είναι αρκετά ανεπτυγμένη και ώριμη.

➤ **Μπαταρίες Μολύβδου-αντιμονίου**

Οι μπαταρίες Μολύβδου-αντιμονίου είναι ένα είδος μπαταρίας μολύβδου-οξέος που χρησιμοποιεί αντιμόνιο (Sb), σαν πρωτοβάθμιο στοιχείο κράματος με μόλυβδο στις πλάκες των πλεγμάτων. Η χρήση του κράματος μολύβδου-αντιμονίου στα πλέγματα έχει τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα. Τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν την παροχή μεγαλύτερης μηχανικής αντοχής από το καθαρό πλέγματα μολύβδου, το άριστο βάθος εκφόρτισης και εκκένωσης και υψηλό ποσοστό απόδοσης. Τα πλέγματα Μολύβδου-αντιμονίου επίσης περιορίζουν την αποβολή του δραστικού υλικού και έχουν καλύτερη διάρκεια ζωής από ό, τι οι μολύβδου-ασβεστίου μπαταρίες όταν λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Τα μειονεκτήματα των μολύβδου-αντιμονίου μπαταριών είναι: ένα υψηλό ποσοστό αυτο-εκφόρτισης και σαν αποτέλεσμα των απαραίτητων υπερφορτίσεων απαιτούν συχνά προσθήκη νερού ανάλογα με την θερμοκρασία και τον βαθμό υπερφορτίσεων τους . Είναι κατάλληλες για εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά συστήματα λόγω της ικανότητας του βάθους εκφόρτισης τους και της ικανότητας τους να αντέχουν σε καταχρήσεις, όμως, απαιτούν περιοδικά προσθήκη νερού.

➤ **Μπαταρίες Μολύβδου-ασβεστίου**

Οι μπαταρίες Μολύβδου-ασβεστίου είναι ένα είδος μπαταρίας μολύβδου-οξέος που χρησιμοποιούν το ασβέστιο (Ca) ως το κύριο συστατικό του κράματος με μόλυβδο στις πλάκες των πλεγμάτων. Όπως και οι μπαταρίες μολύβδου-αντιμονίου, η χρήση του κράματος μολύβδου-ασβεστίου στα πλέγματα έχει τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα. Τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν την παροχή μεγαλύτερης μηχανικής αντοχής από τα καθαρά πλέγματα μολύβδου, ένα χαμηλό ποσοστό αυτο-εκφόρτισης και μειωμένη έκλυση αερίων με αποτέλεσμα την μικρότερη απώλεια νερού και χαμηλότερες απαιτήσεις συντήρησης από ό, τι για τις μολύβδου-αντιμονίου μπαταρίες. Μειονεκτήματα των μπαταριών μολύβδου-ασβεστίου περιλαμβάνουν κακή αποδοχή φόρτισης μετά από βαθιά εκφόρτιση και μείωση της διάρκειας ζωής της μπαταρίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας και εάν εκφορτιστούν σε περισσότερο από 25% βάθος εκφόρτισης κατ'επανάληψη.

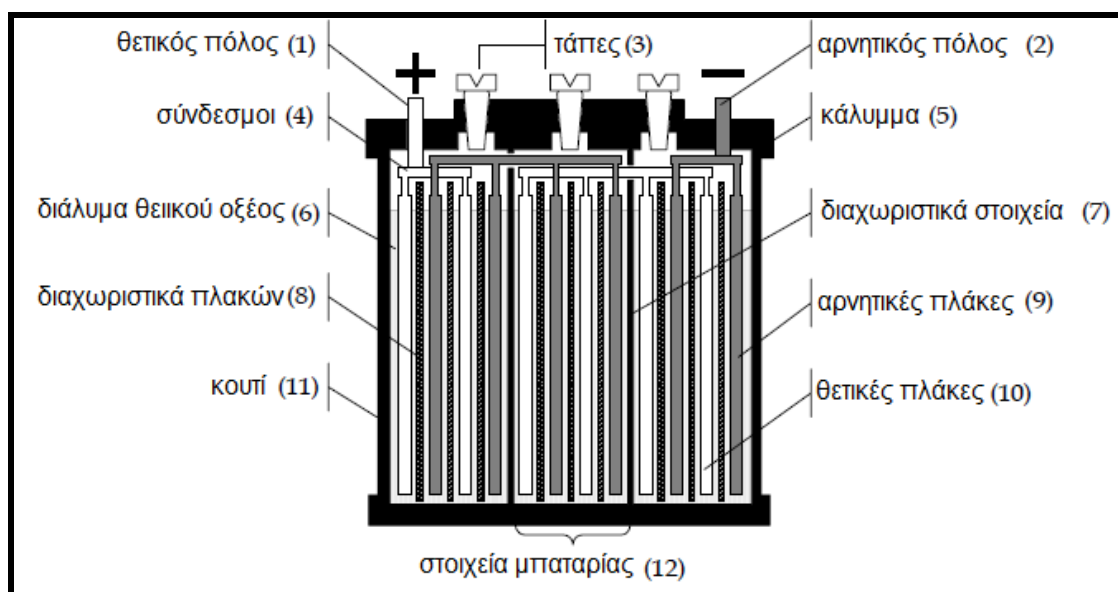
## ➤ Πηκτωμένες μπαταρίες

Αρχικά ήταν σχεδιασμένες για ηλεκτρονικά όργανα και καταναλωτικές συσκευές, οι πηκτωματοποιημένες μπαταρίες μολύβδου-οξέος συνήθως χρησιμοποιούν πλέγματα μολύβδου-ασβεστίου. Ο ηλεκτρολύτης «ζελατινοποιείται» από την προσθήκη διοξειδίου του πυριτίου, ο οποίος στη συνέχεια προστίθεται στον συσσωρευτή σε μια ζεστή υγρή μορφή και παίρνει την μορφή τζελ καθώς ψύχεται. Οι πηκτωμένες μπαταρίες χρησιμοποιούν έναν εσωτερικό ανασυνδυασμό για να περιορίζεται η διαφυγή του αερίου από την μπαταρία, μειώνοντας την απώλεια νερού. Οι ρωγμές και τα κενά που αναπτύσσονται μέσα στον πηκτωματοποιημένο ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια των πρώτων λίγων κύκλων, παρέχουν διαδρομές για τη μεταφορά αερίου μεταξύ των θετικών και αρνητικών πλακών, διευκολύνοντας τη διαδικασία του ανασυνδυασμού.

Ορισμένες ζελατινοποιημένες μπαταρίες έχουν μια μικρή ποσότητα του φωσφορικού οξέος που προστίθεται στον ηλεκτρολύτη για να βελτιωθεί η απόδοση του βάθους κύκλου εκφόρτισης της μπαταρίας. Το φωσφορικό οξύ είναι όμοιο με τα κοινά εμπορικά αντιδιαβρωτικά και τα συντηρητικά των μετάλλων και ελαχιστοποιεί την οξείδωση του πλέγματος σε καταστάσεις χαμηλού φορτίου.

### 6.2. Δομή μπαταρίας μολύβδου

Μια τυπική μπαταρία μολύβδου-οξέος έχει τα ακόλουθα συστατικά:



Σχήμα 51 : μπαταρία μολύβδου-οξέος εξαρτήματα και εσωτερική δομή

- **θετικός (1) και αρνητικός (2) ακροδέκτης:** από μόλυβδο, όπου συνδέονται οι εξωτερικές συσκευές των καταναλωτών ηλεκτρικής ενέργειας.
- **τάπες (3):** μία για κάθε στοιχείο της μπαταρίας, όπου αποσταγμένο / απιονισμένο νερό μπορεί να συμπληρωθεί όποτε χρειάζεται και επίσης να παρέχουν μια οδό διαφυγής για τα αέρια που σχηματίζονται στα κελιά.
- **σύνδεσμοι (4):** κατασκευάζονται από μόλυβδο, συνδέουν ηλεκτρικά τις επαφές μεταξύ των πλακών της ίδιας πολικότητας και επίσης συνδέουν ηλεκτρικά τις επαφές μεταξύ των διαχωρισμένων στοιχείων.
- **καπάκι (5) και κουτί (11):** αρχικά ήταν κατασκευασμένα από εβονίτη, αλλά τώρα πιο συχνά κατασκευάζονται είτε από πολυπροπυλένιο ή συν-πολυμερή.
- **διάλυμα θειικού οξέος (6):** ο ηλεκτρολύτης της μπαταρίας.
- **διαχωριστικά στοιχεία (7):** συνήθως αποτελούν μέρος του κουτιού και κατασκευάζονται από το ίδιο υλικό, παρέχουν χημική και ηλεκτρική απομόνωση μεταξύ των ηλεκτρικών στοιχείων. Συνδέονται σε μία σειριακή διάταξη, προκειμένου να αυξηθεί η τελική τάση της μπαταρίας
- **διαχωριστικά πλακών (8):** κατασκευάζονται από PVC ή άλλα πορώδη υλικά, αποφεύγεται η φυσική επαφή μεταξύ δύο συνεχόμενων πλακών, αλλά ταυτόχρονα επιτρέπει την ελεύθερη κίνηση των ιόντων στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη
- **αρνητικές πλάκες (9):** αποτελούνται από ένα μεταλλικό πλέγμα μολύβδου που καλύπτεται από πάστα διοξειδίου του μολύβδου ( $PbO_2$ )
- **θετικές πλάκες (10):** αποτελούνται από μεταλλικές πλάκες μολύβδου.
- **στοιχεία μπαταρίας (11):** μια σειρά από αρνητικές και θετικές πλάκες, τοποθετούνται διαδοχικά και απομονώνονται μεταξύ τους με διαχωριστικά πλακών. Οι πλάκες της ίδιας πολικότητας συνδέονται ηλεκτρικά.

### **6.3. Βήματα ανακύκλωσης μπαταριών μολύβδου.**

οι χρησιμοποιημένες μπαταρίες μπαίνουν στη διαδικασία ανακύκλωσης η οποία θα μπορούσε ιδανικά να χωριστεί σε τρεις βασικές διαδικασίες:

- 1) το σπάσιμο της μπαταρίας ή τη θραύση της.
- 2) μείωση του μολύβδου
- 3) διύλιση του μολύβδου.

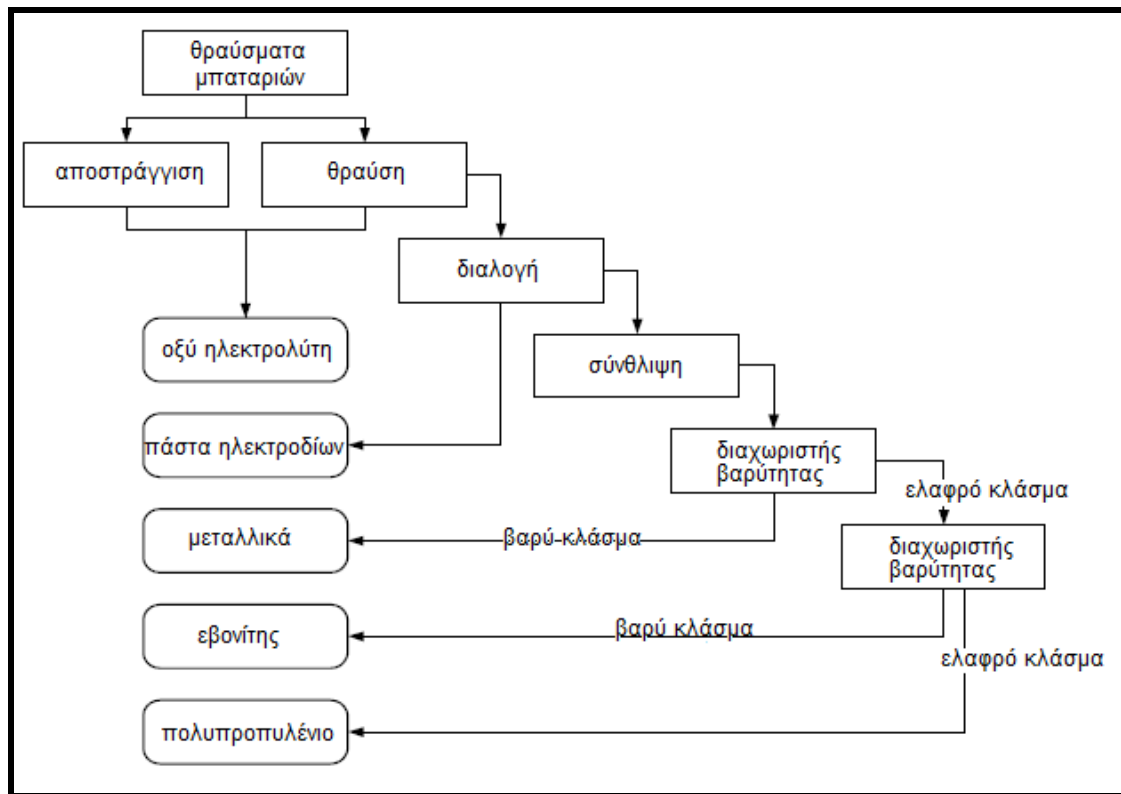
### 6.3.1. Θραύση της μπαταρίας

Δεν έχει σημασία ποια τεχνολογία ανακύκλωσης υιοθετείτε, οι μπαταρίες πρέπει πάντα να αποστραγγίζονται πριν την είσοδό τους στη διαδικασία της ανακύκλωσης, δεδομένου ότι ο όξινος ηλεκτρολύτης παράγει διάφορες επιπλοκές στην επεξεργασία του μολύβδου. Μετά την αποστράγγιση, οι μπαταρίες μπορούν ή δεν μπορούν να σπάσουν, ανάλογα με την ειδική διαδικασία ανακύκλωσης υιοθετείτε. Κλασικές διαδικασίες ανακύκλωσης του μολύβδου, συμπεριλαμβανομένου των water-Jacket υψικαμίνων, reverberatory υψικαμίνων, υψικαμίνων τόξου, και βραχείων και μακρών περιστροφικών υψικαμίνων, δεν απαιτούν το σπάσιμο της μπαταρία πριν από τη διαδικασία της τήξης. Οι στραγγισμένες μπαταρίες εισέρχονται άμεσα στη διαδικασία της ανακύκλωσης αφού οι πυρομεταλλουργικές τεχνικές δέχονται οργανικά υλικά και άλλες ουσίες, οι οποίες καίγονται ή ενσωματώνονται στη σκωρία. Ωστόσο, οι διαδικασίες στις οποίες οι μπαταρίες τεμαχίζονται πριν από τη διαδικασία της ανακύκλωσης είναι προτιμητέες λόγω:

- αύξηση του ποσοστού παραγωγής μολύβδου και μείωση του σχηματισμού σκωρίας.
- δυνατότητα παραγωγής μαλακού μολύβδου, καθώς και αντιμονιακού μολύβδου
- δυνατότητα ανάκτησης πολυπροπυλενίου.
- απλοποίηση της επεξεργασίας των αερίων που παράγονται από τον φούρνο.
- οι πυρομεταλλουργικές τεχνικές δεν μπορούν να δεχτούν το οξύ του ηλεκτρολύτη από την μπαταρία.

Επιπλέον, οι βελτιώσεις στον κλάδο της παραγωγής των μπαταριών οδηγεί τελικά στην παραγωγή σφραγισμένων μπαταριών και άλλων συστημάτων που δεν μπορούν πλέον εύκολα να αποστραγγίζονται. Ως εκ τούτου, ένας αυξανόμενος αριθμός μπαταριών πρέπει να σπάει πριν από την είσοδο στη διαδικασία ανακύκλωσης. Η σύγχρονη διαδικασία σπασίματος της μπαταρίας (σχήμα 52) ξεκινά με την άφιξη των χρησιμοποιημένων μπαταριών στην εγκατάσταση της ανακύκλωσης. Η ανθρώπινη επαφή συνήθως ελαχιστοποιείται όσο το δυνατόν περισσότερο, ώστε οι χρησιμοποιημένες μπαταρίες που ελήφθησαν, κατευθύνονται προς τη συσκευή θραύσης μέσω αυτόματων ταινιών ή με μικρά βαγόνια όποτε αυτό είναι δυνατό.





Σχήμα 52 : διαδικασία θραύσης της μπαταρίας

Μόλις οι μπαταρίες φτάνουν στην μηχανή θραύσης, υποβάλλονται σε επεξεργασία στον σφυρόμυλο, ή άλλους μηχανισμούς θραύσης, που τις σπάει σε μικρά κομμάτια. Αυτή η διαδικασία θραύσης εξασφαλίζει ότι όλα τα συστατικά, όπως οι πλάκες μολύβδου, οι σύνδεσμοι, τα πλαστικά κουτιά και το οξύ του ηλεκτρολύτη θα διαχωριστούν εύκολα στα επόμενα στάδια. Μετά την θραύση, τα οξειδία μολύβδου και θειικά διαχωρίζονται από τα άλλα υλικά μέσω της βαρύτητας σε νερό από ένα σύστημα των κινούμενων πλεγμάτων. Μετά το διαχωρισμό, κατευθύνονται σε ένα κλίβανο, σε περίπτωση πυρομεταλλουργικών τεχνικών, ή για άλλες διαδικασίες, για παράδειγμα υδρομεταλλουργικές τεχνικές.

Μετά την πρώτη πρόχειρη θραύση, μερικές φορές υπάρχουν και άλλοι μηχανισμοί θραύσης που μειώνουν περαιτέρω το μέγεθος των υπόλοιπων υλικών. Τα μεταλλικά μέρη, συμπεριλαμβανομένου των πλακών μολύβδου, των πλεγμάτων, των συνδετήρων και των τερματικών, στη συνέχεια διαχωρίζονται από τα οργανικά μέρη, τα οποία περιλαμβάνουν τα πλαίσια, είτε από πολυπροπυλένιο, εβονίτη ή PVC, με τη μορφή των διαχωριστών πλάκας, κλπ., μέσω της διαφοράς στην πυκνότητα μέσω υδραυλικών διαχωριστών που διαφέρουν από διαδικασία σε διαδικασία. Άλλες διαδικασίες, μέσω της χρήσης των ιδιοτήτων της πυκνότητας και υδραυλικών μηχανισμών, διαχωρίζουν τα σπασμένα κομμάτια της μπαταρίας σε τρία διαφορετικά στρώματα: το πρώτο αποτελείται από τα ελαφρά κλάσματα, όπως τα πλαστικά, το δεύτερο αποτελείται από τα λεπτά κοκκώδη τεμάχια οξειδίου του μολύβδου και θειικά και το τρίτο είναι το βαρύ στρώμα που

αποτελείται από τις πλάκες μολύβδου, συνδέσεις, κλπ. Η μέθοδος αυτή, ως εκ τούτου, στερείται του σταδίου της διήθησης για την απομάκρυνση των ενώσεων του μολύβδου πριν την ανάκτηση των πλαστικών. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα των συστημάτων αυτών καθιστούν δύσκολη τη ρύθμιση και τον χειρισμό. Μετά από αυτά τα στάδια διαχωρισμού, η οργανική στιβάδα διαχωρίζεται περαιτέρω σε απόβλητο πολυπροπυλένιο (ονομάζεται ελαφρύ οργανικό), τα διαχωριστικά και τον εβονίτη (που ονομάζονται βαριά οργανικά). Τα ελαφρά οργανικά στη συνέχεια πλένονται για να απομακρυνθούν ίχνη οξειδίων του μολύβδου, αλέθονται σε μικρά κομμάτια ανάλογα με τη μελλοντική χρήση τους, ενώ ο εβονίτης και οι διαχωριστές αποθηκεύονται. Εκτός αν το σύστημα θραύσης είναι συνδεδεμένο με το φούρνο σε μια συνεχή διαδικασία, οι ενώσεις του μολύβδου και μεταλλικά μέρη αποθηκεύονται επίσης μέχρι την περαιτέρω επεξεργασία τους.

Οι μέθοδοι θραύσης των μπαταριών διαφέρουν η μια από την άλλη στις λεπτομέρειες της διαδικασίας και συνεχώς εξελίσσονται νέες τεχνολογίες που είναι διαθέσιμες. Η καταλληλότητα κάθε μίας για μία δεδομένη εγκατάσταση ανάκτησης μολύβδου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, ειδικά όπως η τοπική οικονομία, η ποσότητα των πρώτων υλών καθώς και οι απαιτήσεις της εγκατάστασης για την τήξη.

Παρ'όλα αυτά, κάθε προσπάθεια πρέπει να γίνει για να εξαιρεθούν η χρήση της χειρωνακτικής θραύσης των μπαταριών και οι κίνδυνοι για την υγεία και την ασφάλεια των εργαζομένων που συνδέονται με αυτή την πρακτική. Εάν ο μηχανικός εξοπλισμός θραύσης της μπαταρίας δεν είναι διαθέσιμος, για οποιονδήποτε λόγο, η ασφαλέστερη προσέγγιση για να προετοιμαστεί η μπαταρία για την τήξη θα είναι η εξής: διάτρηση και αποστράγγιση του ηλεκτρολύτη της μπαταρίας και η ανάλογη αντιμετώπιση. Αφαίρεση του πάνω μέρους της μπαταρίας μαζί με τις πλάκες και τους διαχωριστές χρησιμοποιώντας ένα κυκλικό πριόνι και προσέχοντας στη σωστή χρήση του προστατευτικού εξοπλισμού. Αποστολή των πλακών και των πλεγμάτων με το επάνω μέρος της μπαταρίας στο χυτήριο, επιστροφή της θήκης της μπαταρίας στον κατασκευαστή για επαναχρησιμοποίηση.

### **Θραύση της μπαταρίας: Πιθανές πηγές μόλυνσης του περιβάλλοντος**

Οι κοινές πηγές των περιβαλλοντικών επιπτώσεων κατά τη διαδικασία σπασίματος της μπαταρίας είναι:

- **διαρροή του οξέος του ηλεκτρολύτη της μπαταρίας και μόλυνση από σκόνη μολύβδου:** Η διαρροή της μπαταρίας μπορεί να είναι μια πολύ συνηθισμένη πηγή ρύπανσης του περιβάλλοντος καθώς και απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Ο ηλεκτρολύτης δεν είναι μόνο ένα ισχυρά διαβρωτικό διάλυμα αλλά και ένας καλός φορέας διαλυτού μολύβδου και σωματιδίων του μολύβδου. Ως εκ τούτου, εάν το διάλυμα αυτό διαρρεύσει σε έναν απροστάτευτο χώρο, μπορεί να μολύνει το έδαφος ή να τραυματίσει τους εργαζόμενους. Εκτός αυτού,

μετά από διαρροή σε απροστάτευτο εδάφους, το ίδιο το έδαφος γίνεται πηγή σκόνης μολύβδου μόλις εξατμιστεί το διάλυμα και ο μολύβδος ενσωματώνεται στα σωματίδια του εδάφους που μπορούν να ανυψωθούν από το έδαφος με ένα φύσημα του ανέμου ή από την διέλευση οχημάτων.

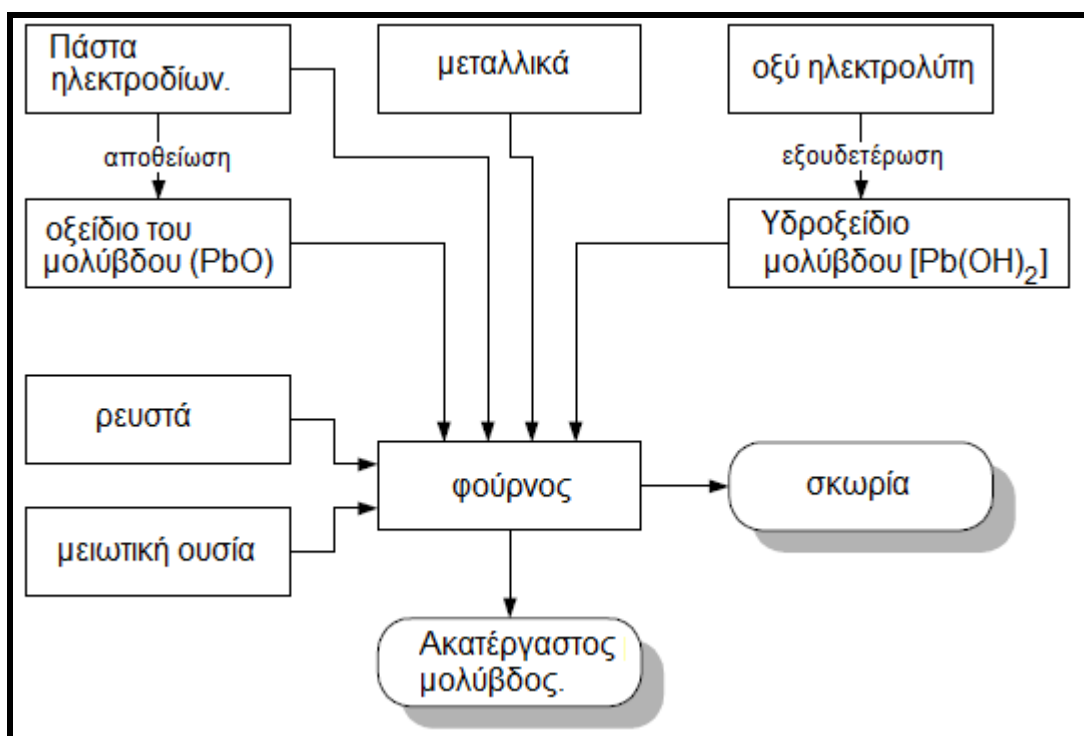
- **χειροκίνητο σπάσιμο της μπαταρίας - πηγή τραυματισμού της ανθρώπινης υγείας και περιβαλλοντικών ζημιών μέσω της βαριάς διαρροής και να οδηγήσει στο σχηματισμό μολυσμένης σκόνης:** Το χειροκίνητο σπάσιμο βασίζεται συνήθως σε πρωτόγονα εργαλεία, κακή προστασία των εργαζόμενων και έλλειψη προστασίας του περιβάλλοντος . Η κατάσταση είναι ακόμη χειρότερη στην περίπτωση των σφραγισμένων μπαταριών, οι οποίες δεν αποστραγγίζονται εύκολα, αυξάνοντας δραματικά τον κίνδυνο διαρροής και της βαριάς βλάβης στην υγεία του ανθρώπου. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να αποφεύγεται με κάθε κόστος.
- **μηχανική θραύση της μπαταρίας - πηγή σωματιδίων μολύβδου:** Η διαδικασία του σπασίματος των μπαταριών μέσω της θραύσης σε σφυρόμυλους μπορεί να εξαπλώσει σωματίδια μολύβδου. Ωστόσο, το γεγονός ότι ο μύλος σφραγίζεται και χρησιμοποιούνται άφθονες ποσότητες νερού εμποδίζει τον σχηματισμό τέτοιων σωματιδίων.
- **Υδραυλικός διαχωρισμός - διαρροή μολυσμένου νερού:** Οι υδραυλικοί διαχωριστές, τόσο οι μεταλλικοί από οργανικά και βαριά οργανικά από ελαφριές οργανικές ενώσεις, πραγματοποιούνται συνήθως μέσα σε σφραγισμένα μηχανήματα και με ένα κλειστό σύστημα νερού. Ωστόσο, αν συμβεί διαρροή νερού, θα μολυνθεί το περιβάλλον σε μεγάλο βαθμό από ενώσεις μολύβδου που περιέχονται στο νερό αυτό.
- **κομμάτια πλαστικών και εβονίτη - μολυσμένα απόβλητα:** Υπολείμματα εβονίτη που αφαιρούνται από τη διαδικασία της θραύσης μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα, δεδομένου ότι συνήθως έχουν μολυνθεί από επίπεδα μολύβδου τόσο υψηλά όσο 5% (w / w). Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό ότι τα τελικά ίχνη μολύβδου να απομακρύνονται με μία δεύτερη έκπλυση, κατά προτίμηση σε ένα αλκαλικό διάλυμα, ακολουθούμενη από μία άλλη έκπλυση πριν από την περαιτέρω επεξεργασία ή διάθεση.

### 6.3.2. Μείωση μολύβδου

Τα θραύσματα της μπαταρίας που λαμβάνονται από την διαδικασία της θραύσης είναι ένα μίγμα πολλών ουσιών: μεταλλικός μολύβδος, οξειδίο του μολύβδου (PbO), θειικός μολύβδος (PbSO<sub>4</sub>) και άλλα μέταλλα όπως το ασβέστιο (Ca), χαλκός (Cu), αντιμόνιο (Sb), αρσενικό (As), κασσίτερος (Sn) και μερικές φορές άργυρος (Ag). Προκειμένου να απομονωθεί ο μεταλλικός μολύβδος από το μίγμα αυτό, δύο μέθοδοι μπορούν να εφαρμοστούν: (1) πυρομεταλλουργικές διεργασίες, επίσης γνωστές ως μέθοδοι μείωσης σύντηξης και με (2) υδρομεταλλουργικές διεργασίες, ή ηλεκτρολυτικές μεθόδους. Είναι επίσης δυνατόν να συνδυαστούν οι δύο και να γίνει χρήση μίας υβριδικής διαδικασίας.

#### 6.3.2.1. Πυρομεταλλουργικές Μέθοδοι

Ο στόχος των πυρομεταλλουργικών μεθόδων ή μεθόδων μείωσης σύντηξης, είναι να μειωθούν χημικά όλες οι μεταλλικές ενώσεις στις μεταλλικές τους ή μειωμένες τους μορφές μέσω θέρμανσης και παροχής επαρκών συντηκτικών και μειωτικών ουσιών (Σχήμα 53).



Σχήμα 53 : Διάγραμμα διαδικασίας τήξης του μολύβδου.

Πριν από την τήξη, ορισμένες μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθείωση της πάστας θειικού μολύβδου μέσω της αντίδρασης με ένα μίγμα από ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), όπως στην CΧ και άλλες σχετικές διαδικασίες, μετατρέποντας τον θειικό μολύβδο

(PbSO<sub>4</sub>) σε οξείδιο του μολύβδου (PbO). Μερικές φορές οι παράγοντες της αποθείωσης μπορούν επίσης να είναι το οξείδιο του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και ο ασβεστόλιθος (CaCO<sub>3</sub>). Αυτή η διαδικασία μειώνει την ποσότητα του σχηματισμού της σκωρίας και επίσης, ανάλογα με τη μέθοδο τήξης, την ποσότητα του διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, άλλες μέθοδοι απλά προσθέτουν ελεγχόμενες ποσότητες θειικού μολύβδου καθώς και παράγοντες αποθείωσης απ' ευθείας εντός της καμίνου. Το οξύ των ηλεκτρολυτών θα πρέπει επίσης να αντιμετωπίζεται πριν το περιεχόμενο σε μόλυβδο μπορεί να σταλεί στην κάμινο τήξης. Αυτό γίνεται με την εξουδετέρωση του διαλύματος του ηλεκτρολύτη με υδροξείδιο του νατρίου, το οποίο καθιζάνει τον παρόντα μόλυβδο υπό την μορφή υδροξειδίου του μολύβδου [Pb (OH)<sub>2</sub>]. Αυτή η ένωση κατόπιν απομακρύνεται με απόχυση ή διήθηση και κατευθύνεται προς τον κλίβανο. Το απομένον διάλυμα θειικού νατρίου (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) διαλυμένο σε νερό, μπορεί να καθαριστεί περαιτέρω και το άλας απομονώνεται με υψηλό βαθμό καθαρότητας (έως και ποιότητας κατάλληλης για τρόφιμα), όπως στην διαδικασία CX Engitec Impianti.

Το μεταλλικό κλάσμα και οι ενώσεις μολύβδου που προέρχονται από την αποθείωση και τις διαδικασίες εξουδετέρωσης προστίθενται στη συνέχεια στο φούρνο και τήκονται με τηκτικά και αναγωγικά μέσα. Η αναγκαία θερμότητα παρέχεται από διάφορες πηγές, ανάλογα με τη συγκεκριμένη μέθοδο που επιλέγεται : πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κωκ, ηλεκτρική ενέργεια, κλπ. Υπάρχουν επίσης αρκετά διαφορετικά δοχεία στα οποία η διαδικασία της τήξης μπορεί να πραγματοποιηθεί: περιστροφική κάμινο, reverberatory φούρνο και blast ή ηλεκτρικού κλιβάνου, περιστροφικό κλίβανο, κλπ. Η καλύτερη μέθοδος εξαρτάται, και πάλι, από τους διάφορους παράγοντες που περιλαμβάνουν την τοπική οικονομία, το προβλεπόμενο ποσό της ανακύκλωσης, κλπ .

Οι τηκτικοί παράγοντες, οι οποίοι τήκονται σε μία θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία τήξεως των ενώσεων του μολύβδου, προστίθενται όχι μόνο για τη μείωση της θερμοκρασίας της τήξης του μολύβδου, αλλά επίσης και να παρέχουν έναν υγρό διαλύτη, ο οποίος παγιδεύει αρκετές ανεπιθύμητες ενώσεις κατά τη διάρκεια της τήξης και των μειωτικών διαδικασιών. Καθώς η ροή αρχίζει να μολύνεται με κάθε είδους προσμίξεις από τη διαδικασία τήξης ,ο σχηματισμό της σκωρίας ξεκινά επίσης. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της σκωρίας, οι οποίες έχουν σημαντικά χαρακτηριστικά που πρέπει να εξεταστούν σε μεταγενέστερη επεξεργασία, εξαρτώνται εντελώς από την χημική σύνθεση της ροής που χρησιμοποιείται.

Τα αναγωγικά μέσα, από την άλλη πλευρά, προστίθενται με σκοπό τη μείωση του οξειδίου του μολύβδου (PbO) και του υδροξειδίου στον μεταλλικό μόλυβδο[Pb (OH) <sub>2</sub>]. Είναι συνήθως ενώσεις με βάση τον άνθρακα όπως : κοκ, ενεργός άνθρακας ή άλλη φυσική πηγή άνθρακα.

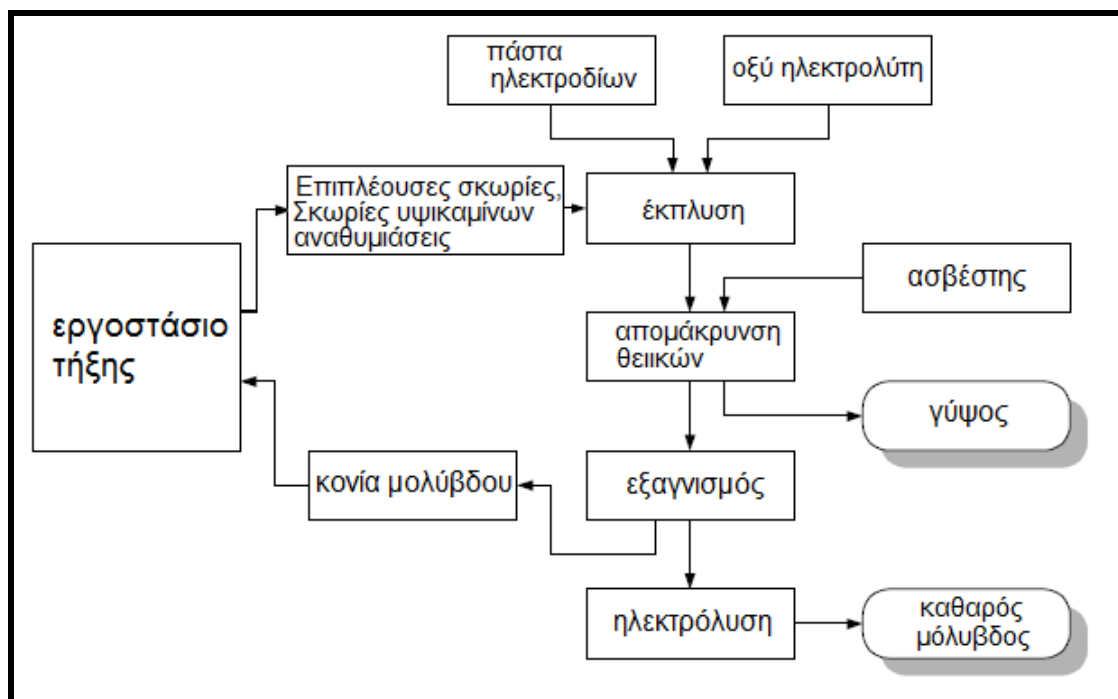
Η ποσότητα της ροής και ο μειωτικός προσθετικός παράγοντας πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά:

- μία ανεπαρκής ποσότητα της ροής δεν θα παγιδεύσει όλο το θείο και τα άλλα υλικά που υπάρχουν στα θραύσματα και μια μεγάλη ποσότητα των οξειδίων του θείου μπορεί να απελευθερωθεί.
- μια ανεπαρκής ποσότητα του αναγωγικού παράγοντα, από την άλλη πλευρά, δεν θα μειώσει όλα τα οξείδια του μολύβδου που υπάρχουν στα απορρίμματα και η σκωρία θα εξαιρετικά μολυσμένη με μολύβδο, η οποία μπορεί να είναι μια πιθανή πηγή μόλυνσης για το περιβάλλον.

Αφού η διαδικασία ήταν σωστά ισορροπημένη ο λιωμένος μεταλλικός μολύβδος αρχίζει να συσσωρεύεται στον πυθμένα του δοχείου. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, είναι μερικές φορές σε μεγάλο βαθμό μολυσμένος με άλλα μέταλλα που έχουν οικονομική αξία. Ως εκ τούτου, αυτός ο παραγόμενος μολύβδος πρέπει να υποβάλλεται σε διαδικασία εξευγενισμού πριν ανακτηθεί από το μίγμα αυτό ο καθαρός μολύβδος.

### 6.3.2.2. Υδρομεταλλουργικές Μέθοδοι

Ο στόχος των υδρομεταλλουργικών μεθόδων ή ηλεκτρολυτικών μεθόδων, είναι η ηλεκτρική και επιλεκτική μείωση όλων των ενώσεων του μολύβδου στον μεταλλικό μολύβδο, όπως πραγματοποιείται με την χρήση της τεχνολογίας PLACID (σχήμα 54).

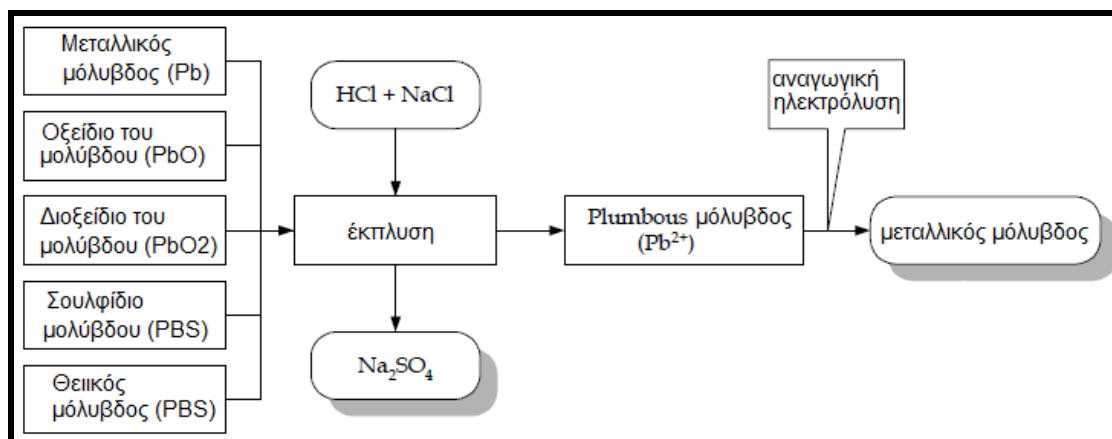


Σχήμα 54 : διάγραμμα μίας ηλεκτρολυτικής διαδικασίας μολύβδου

Παρόλο που αυτή η μέθοδος μπορεί να είναι μερικές φορές δαπανηρή, όταν πρόκειται για μια μεμονωμένη επεξεργασία, η μέθοδος αυτή παρέχει καλά αποτελέσματα, όταν συνδέεται με μία επεξεργασία τήξης σε χαμηλή

θερμοκρασία, δεδομένου ότι, με τον κατάλληλο διαχωρισμό των πρώτων υλών, είναι μια τεχνολογική λύση για να ξεπεραστούν οι διεργασίες εξευγενισμού του μολύβδου.

Η χημική μέθοδος πίσω από την ηλεκτρολυτική διεργασία είναι η μετατροπή όλων των ενώσεων μολύβδου σε ένα απλό χημικό είδος, ο μολύβδος σε κατάσταση οξειδωσης + II ( $Pb_2 +$  ή plumbous μολύβδος) σε αυτή την περίπτωση, ο οποίος στη συνέχεια μειώνεται ηλεκτρολυτικά για να παραχθεί μεταλλικός μολύβδος (Σχήμα 55).



Σχήμα 55 : ηλεκτροχημική διαδικασία υδρομεταλλουργικής παραγωγής μολύβδου

Οι καταθέσεις ηλεκτρόλυσης του μολύβδου είναι υπό την μορφή δενδριτών ή σφουγγαριού, οι οποίες στη συνέχεια αναταράσσονται εκτός και συλλέγονται επί ενός μεταφορικού ιμάντα, συμπιέζονται για να σχηματιστούν πλάκες καθαρού μολύβδου (99,99%), οι οποίες μπορούν στη συνέχεια να μεταφερθούν σε έναν βραστήρα τήξης για χύτευση σε πλινθώματα. Η όλη διαδικασία εκχύλισης μπορεί να λειτουργεί συνεχώς 24 ώρες / μέρα, χωρίς διακοπή.

### **Μείωση του μολύβδου: Πιθανές πηγές μόλυνσης του περιβάλλοντος.**

Οι κοινές πηγές των περιβαλλοντικών επιπτώσεων στην πυρομεταλλουργική διαδικασία μείωσης του μολύβδου υπό την μορφή είναι:

- **Να οδηγήσουν στην δημιουργία ενώσεων που προέρχονται από την διαδικασία του σπασίματος του μολύβδου υπό την μορφή ενώσεων του μολύβδου σε σκόνη και σε υγρή μορφή:** τα διαχωρισμένα υλικά από την διαδικασία του σπασίματος είναι συνήθως υγρά, δεδομένου ότι οι κύριες διαδικασίες διαχωρισμού βασίζονται σε τεχνικές με την χρήση νερού. Ωστόσο, εάν δεν έχουν ενσωματωθεί σε μια πλήρως αυτοματοποιημένη διαδικασία, θα πρέπει να μεταφερθούν από την εγκατάσταση του σπασίματος στην εγκατάσταση μείωσης και κάποια λασπώδη ή / και υγρά υλικά μπορεί να χυθούν και να πέσουν από το σύστημα μεταφορών. Μετά την ξήρανση, τα υλικά αυτά γίνονται

σκόνη και μπορούν να μολύνουν το εργοστάσιο και τα περίχωρά του υπό την μορφή λεπτής σκόνης μολύβδου.

- **επιπλέουσες σκωρίες - μολυσμένα υλικά από μόλυβδο:** Οι αφροί σχηματίζονται καθώς η διαδικασία της σύντηξης λαμβάνει χώρα . Η λειτουργία τους είναι να αφαιρούν τα υλικά που δεν ενσωματώνονται εύκολα ή τα επιθυμητά υλικά του ακατέργαστου μολύβδου. Ωστόσο, οι επιπλέουσες σκωρίες εξακολουθούν να περιέχουν μόλυβδο που μπορεί να ανακτηθεί και να ανακυκλωθεί με τη διαδικασία της σύντηξης. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτή η διαδικασία, οι επιπλέουσες σκωρίες πρέπει να απομακρύνονται και να μεταφέρονται στον κλίβανο, αλλά δεδομένου ότι έχουν συνήθως την μορφή ενός σκονισμένου υλικού και περιστασιακά έχουν την μορφή πούδρας (σκωρίες χαλκού), μπορούν να αποτελέσουν πιθανή πηγή μόλυνσης από μόλυβδο καθώς μεταφέρονται.
- **φίλτρα - μολυσμένες σκόνες μολύβδου:** Οι φούρνοι χρειάζονται φίλτρα, προκειμένου να συλλέξουν την σκόνη μολύβδου που σχηματίζεται κατά τη διαδικασία σύντηξης. Αφού χρησιμοποιηθούν, συνήθως ανακυκλώνονται στην ίδια διαδικασία της τήξης δεδομένου ότι μπορούν να περιέχουν έως και 65% μόλυβδο. Ωστόσο, η φροντίδα και συντήρηση των φίλτρων αυτών μπορεί να αποτελέσει μια σημαντική πηγή της μόλυνσης από αυτήν την σκόνη, η οποία θα μπορούσε να θέσει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Εκτός αυτού, τα υπερβολικά χρησιμοποιημένα φίλτρα δεν είναι πλέον σε θέση να συλλέξουν την σκόνη του μολύβδου, όπως είχε αρχικά προβλεφθεί και οι εκπομπές σκόνης από τον φούρνο σύντηξης γίνονται μια σημαντική πηγή της μόλυνσης. Τέλος, πρέπει επίσης να συνειδητοποιήσουμε ότι η είσοδος κλιβάνου αποτελεί και η ίδια μια πηγή σκόνης μολύβδου στο περιβάλλον, δεδομένου ότι μπορεί να είναι ένα ανοικτό σύστημα. Η οποία σκόνη έχει υψηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο και απορροφάται εύκολα από το ανθρώπινο σώμα.
- **διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>):** Το ποσοστό του θείου από μία δεδομένη ποσότητα του μολύβδου από μία ποσότητα απορριμμάτων που εκλύει το σύστημα μείωσης ως διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό όχι μόνο από τις συνθήκες που επικρατούν στον κλίβανο, αλλά επίσης και στο είδος του υλικού που σχηματίζεται . Ως γενική τάση, ο αριθμός αυτός μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 0% έως 10% και μειώνεται σημαντικά αν η ροή που χρησιμοποιείται περιέχει ένα μίγμα σιδήρου και νατρίου που παράγουν ενώσεις που βασίζονται στο νάτριο και σε σιδηροπυρίτες. Ο εβονίτης περιέχει επίσης 6-10% θείο που μπορεί να συμβάλει στην εκπομπή SO<sub>2</sub>, εάν προστίθεται στον κλίβανο.



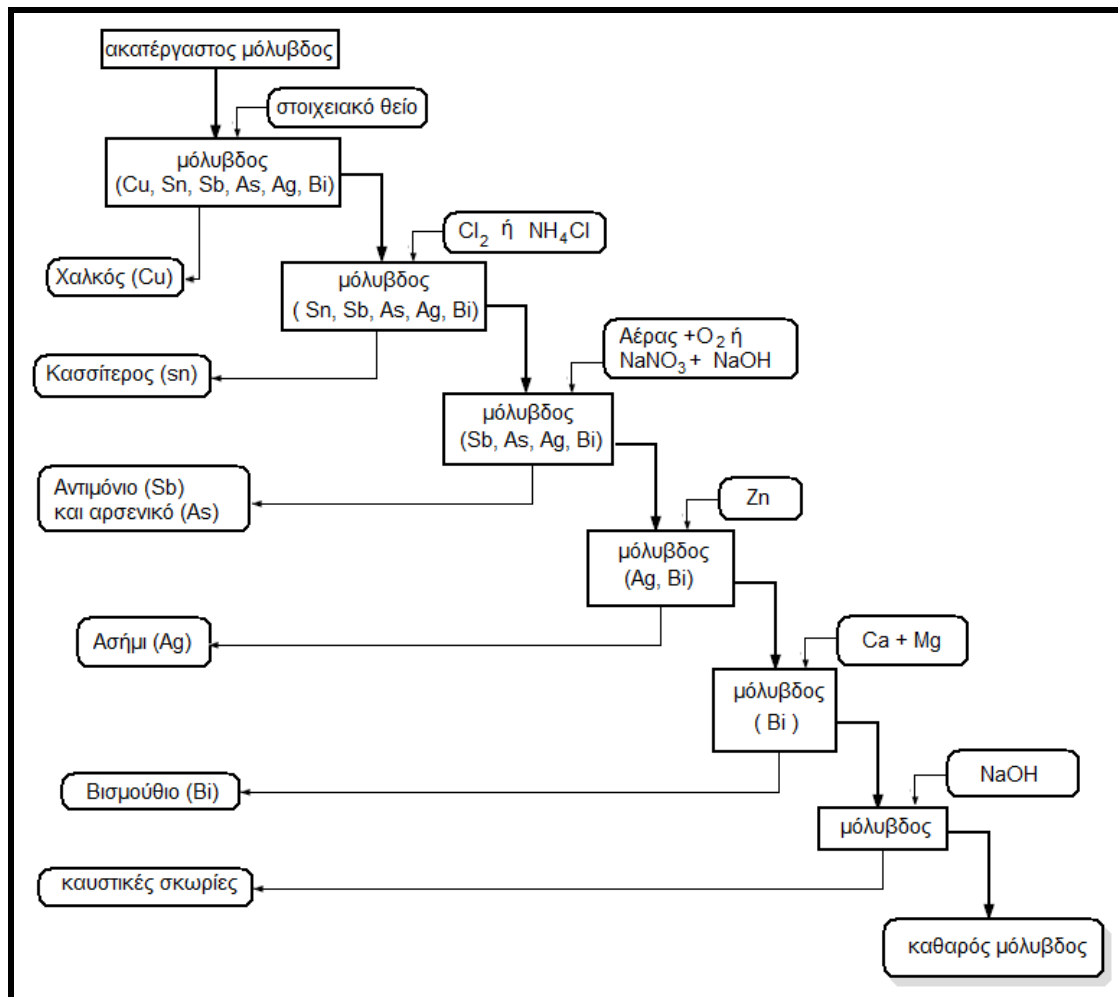
- οργανικό υλικό καύσης - σχηματισμός πίσσας:** Ένα καλά δομημένο και ελεγχόμενο διυλιστήριο δεν χρειάζεται να ανησυχεί για τον σχηματισμό πίσσας, δεδομένου ότι η διαδικασία μείωσης του καταναλώνει όλα τα οργανικά υλικά. Από την άλλη πλευρά, όσο λιγότερο ελεγχόμενη είναι η διαδικασία της αναγωγής, τόσο μεγαλύτερες είναι οι εκπομπές σε πίσσα. Αν ο κλίβανος έχει φίλτρα μείωσης, τότε η εκπομπή πίσσας είναι ένα ακόμη μεγαλύτερο πρόβλημα δεδομένου ότι είναι πολύ εύφλεκτη και μπορεί να προκαλέσει πυρκαγιές στην μονάδα διήθησης, αυξάνοντας έτσι τον κίνδυνο ενός ατυχήματος και τη δυνατότητα εκπομπής και διαφυγής επικίνδυνων αερίων ρύπων. Η εισαγωγή των μετακαυστήρων για να ολοκληρωθεί η καύση των αερίων από τον κλίβανο είναι η συνήθης λύση σε αυτό το πρόβλημα, αλλά μία πλήρης αναδιάρθρωση της διαδικασίας, όπως η απομάκρυνση των οργανικών υλικών για παράδειγμα, μπορεί να παρουσιάσει καλύτερες προοπτικές.
- χλώριο (Cl<sub>2</sub>) και εκπομπές χλωριούχων ενώσεων:** ένας αρχικός διαχωρισμός των υλικών που επιτρέπεται να εισέλθουν στη διαδικασία μείωσης μειώνει σημαντικά τις εκπομπές χλωρίου. Ωστόσο, οι αυξανόμενες ποσότητες από PVC στον κλίβανο αυξάνουν τις πιθανότητες εκπομπών χλωρίου. Το μεγαλύτερο μέρος του απορροφάται από το βασικό ξάφρισμα του ασβεστίου ή του νατρίου, ωστόσο, ορισμένο ποσοστό του χλωρίου μετατρέπεται χημικά σε χλωριούχο μόλυβδο, ο οποίος είναι πτητικός κάτω από συνθήκες κλιβάνου, αλλά συλλέγεται από τα φίλτρα σκόνης καθώς η θερμοκρασία του μειώνεται.
- παραγωγής σκωρίας:** αυτή είναι η πλειοψηφία των παραγόμενων αποβλήτων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μείωσης. Περίπου 300-350kg σκωρίας παράγονται για κάθε τόνο μεταλλικού μόλυβδου, ανάλογα με συγκεκριμένους παράγοντες των διαδικασιών και το είδος του υπολείμματος που σχηματίζεται (ξάφρισμα ασβεστίου ή νατρίου), και περίπου το 5% (w / w) της παρούσας σκωρίας αποτελείται από ενώσεις του μόλυβδου. Ως εκ τούτου, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στο προϊόν έκπλυσης που μπορεί να παραχθεί, αν μία ασταθής υδατοδιαλυτή σκωρία έρχεται σε επαφή με νερό ή υγρό αέρα.

### 6.3.3. Διύλιση Μόλυβδου

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, εάν μια μονάδα τήξης σταματά στο στάδιο της εγκατάστασης σύντηξης μείωσης, θα παράγει αυτό που είναι γνωστό ως σκληρός ή αντιμονιακός μόλυβδος. Εάν η μονάδα έχει ως στόχο να παράγει μαλακό μόλυβδο, το ακατέργαστο πολύτιμο μέταλλο του μολύβδου πρέπει να υποβληθεί σε μια διαδικασία διύλισης. Ο στόχος της διαδικασίας της διύλισης είναι να αφαιρεθούν όλες σχεδόν οι προσμίξεις του χαλκού (Cu), αντιμονίου (Sb), αρσενικού (As) και του κασσίτερου (Sn), δεδομένου ότι τα διεθνή πρότυπα για τον μαλακό μόλυβδο δεν επιτρέπουν περισσότερο από 10 γραμμάρια ανά τόνο αυτών των μετάλλων. Υπάρχουν δύο μέθοδοι διύλισης του μολύβδου: υδρομεταλλουργικές μέθοδοι μείωσης, οι οποίες έχουν ήδη περιγραφεί σε προηγούμενη ενότητα και οι πυρομεταλλουργικές ή θερμικές διεργασίες, οι οποίες περιγράφονται εδώ.

#### ➤ Πυρομεταλλουργική Διύλιση

Η θερμική διύλιση εκτελείται σε υγρή φάση, το οποίο σημαίνει ότι ο ακάθατος μόλυβδος πρέπει να τήκεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 327 ° C (σημείο τήξεως μολύβδου), αλλά λιγότερο από τους 650 ° C (σημείο ζέσεως μολύβδου). Ως γενική τάση, η διαδικασία αυτή εκτελείται σε παρτίδες των 20 έως 200 τόνων, σύμφωνα με την ικανότητα των εγκαταστάσεων διύλισης. Η ιδέα πίσω από τη χημική διαδικασία της διύλισης είναι η προσθήκη ειδικών αντιδραστηρίων στον τετηγμένο μόλυβδο σε κατάλληλες θερμοκρασίες. Αυτά τα αντιδραστήρια θα αφαιρέσουν στη συνέχεια τα ανεπιθύμητα μέταλλα με μια συγκεκριμένη σειρά που προστίθενται επιλεκτικά (σχήμα 56).

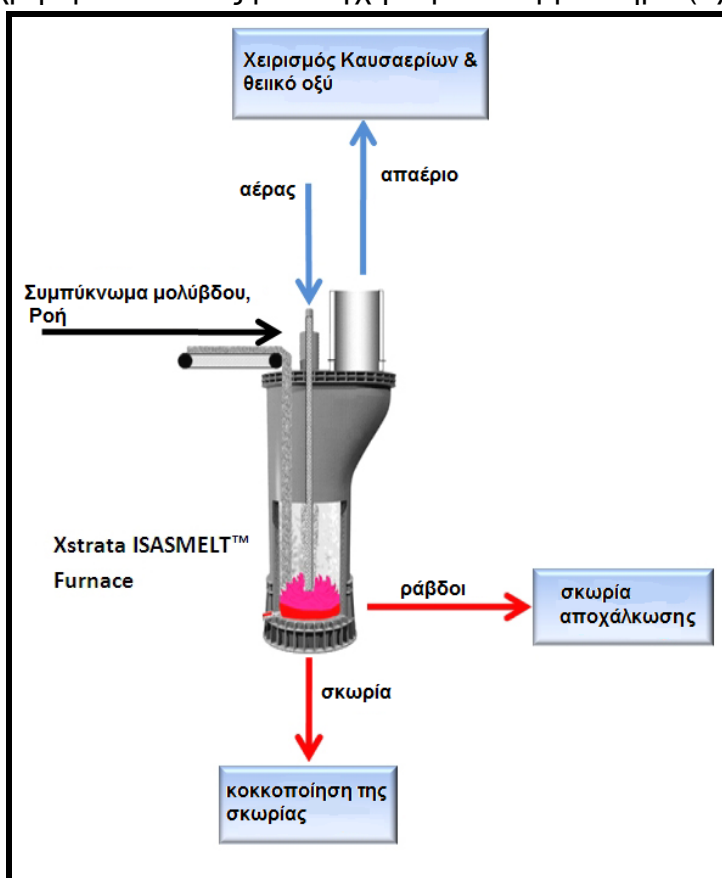


Σχήμα 56 : Πυρομεταλλουργική διύλιση μολύβδου

Ο χαλκός (Cu) είναι το πρώτο στοιχείο που πρέπει να αφαιρεθεί με την χρήση στοιχειακού θείου σε μία διαδικασία δύο φάσεων. Στο πρώτο στάδιο, το σύνολο σχεδόν του χαλκού απομακρύνεται ως ένα σουλφίδιο του χαλκού (CuS) όταν το στοιχειακό θείο προστίθεται στον τετηγμένο μολύβδο στους 450 ° C. Το δεύτερο βήμα έχει ως στόχο την απομάκρυνση όλων των κατάλοιπων του χαλκού με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων στοιχειακού θείου στον τετηγμένο μολύβδο στους 330 ° C μέχρις ότου καμία περαιτέρω αντίδραση να μην λαμβάνει χώρα. Δεδομένου ότι η χρήση του θείου απαιτεί αυστηρές απαιτήσεις σχετικά με θέματα υγείας και ασφάλειας για την πρόληψη των πυρκαγιών και πνιγμού από τις καυστικές αναθυμιάσεις, μια ασφαλέστερη εναλλακτική λύση είναι η χρήση σιδηροπυρίτη εξαλείφοντας έτσι τον κίνδυνο πυρκαγιάς και καυστικών αναθυμιάσεων.

Ο κασσίτερος απομακρύνεται συνήθως κατά τη διαδικασία τήξης και χρειάζεται μόνο απομάκρυνση στο στάδιο του εξευγενισμού εάν έχουν προστεθεί θραύσματα μολύβδου και άλλα στερεά υλικά μολύβδου στο δοχείο της διύλισης όπου αυτά αφήνονται να λιώσουν μέσα στο λουτρό τήξης. Ο κασσίτερος είναι τόσο ασταθής που μόλις αναδευτεί το λουτρό και προστεθεί κάποιο νιτρικό νάτριο (NaNO<sub>3</sub>) είναι συνήθως αρκετά για να αφαιρεθεί. Αν

εξακολουθήσουν να υπάρχουν κάποια υπολείμματα κασσιτέρου μπορούν να αφαιρεθούν χρησιμοποιώντας μία λόγχη αέρα στο βραστήρα.(σχήμα 57)



Σχήμα 57 :Απομάκρυνση του κασσιτέρου από τον βραστήρα μέσω λόγχης αέρα.

Το αρσενικό (As) και το αντιμόνιο (Sb) απομακρύνονται επιλεκτικά με οξείδωση είτε με αέρα εμπλουτισμένο με οξυγόνο ( $O_2$ ), ή ένα μίγμα νιτρικού νατρίου ( $NaNO_3$ ) και υδροξειδίου του νατρίου ( $NaOH$ ). Η θερμοκρασία του τετηγμένου μολύβδου αυξάνεται στους  $550\text{ }^\circ\text{C}$  και μία ροή εμπλουτισμένου αέρα με  $O_2$  διοχετεύεται σε αυτό. Η αντίδραση είναι εξαιρετικά εξώθερμη και η θερμοκρασία φτάνει εύκολα τους  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Στη συνέχεια, οι αφροί που προκύπτουν είναι ένα μίγμα των οξειδίων 25 Sb%, και 10% ως 65% Pb.

## 7. Βάσεις στήριξης φωτοβολταϊκών μονάδων

Η στήριξη των φωτοβολταϊκών πλαισίων γίνεται συνήθως με βάσεις αλουμινίου ή γαλβανισμένες (ή με συνδυασμό υλικών). Στο εμπόριο διατίθενται τυποποιημένες βάσεις για διάφορους τύπους πλαισίων. Τα πιο εξελιγμένα συστήματα στήριξης πληρούν τις προδιαγραφές DIN 1055, DIN 4113, DIN 18800 και έχουν μεγάλη αντοχή στην καταπόνηση. Η τοποθέτηση σε οικόπεδα γίνεται είτε με τσιμεντένιες βάσεις ή με πασσαλόπηξη ή με ειδικές βιδωτές βάσεις. Για τα κτίρια (δώματα και στέγες) παρέχεται μια μεγάλη ποικιλία τυποποιημένων βάσεων στήριξης για όλες τις εφαρμογές.

Εδώ το μεγαλύτερο ποσοστό των βάσεων στήριξης μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν σε περίπτωση που οι βάσεις στήριξης δεν έχουν υποστεί σημαντική φθορά ή να επισκευαστούν ώστε να επανα-αξιοποιηθούν.

### 7.1. Σύσταση στηριγμάτων

Τύπος εγκατάστασης		επάνω στη στέγη	επάνω στη στέγη	στη στέγη	στη στέγη	έδαφος	έδαφος	
εταιρεία		PhönixSonnenstrom AG	Schletter	Schletter	Schweizer	PhönixSonnenstrom AG	Springerville	
τύπος συστήματος στήριξης		TectoSun	Eco05+EcoG	Planch5	Solrif			
πλαισιωμένες (f) ή χωρίς πλαίσιο (u) μονάδες		f	f+u	f+u	u	f	f	
Προϊόντα	μονάδα	Ποσότητα	Ποσότητα	Ποσότητα	Ποσότητα	Ποσότητα	Ποσότητα	Σχόλια
δομή στηρίξεως	m <sup>2</sup>	1	1	1	1	1	1	m <sup>2</sup> επιφάνειας του στοιχείου
<b>Υλικά</b>								
χάλυβας	Kg	0	0	0	0	11.5	4.01	
ανοξείδωτος χάλυβας	Kg	0.49	0.72	0.28	0.08	0.17	0	
αλουμίνιο	Kg	0.54	0.97	1.21	1.71	1.26	0	
σκυρόδεμα	kg	0	0	0	0	0	8.03	
<b>τύπος συστήματος στήριξης:</b>		τοποθέτηση πρόσοψης	ολοκληρωμένη Πρόσοψη	Επίπεδη οροφή	Λοξή οροφή	Λοξή στέγη ενσωματωμένο	Ανοιχτό έδαφος	
Προϊόντα	μονάδα	Ποσότητα	Ποσότητα	Ποσότητα	Ποσότητα	Ποσότητα	Ποσότητα	Σχόλια
δομή στηρίξεως	m <sup>2</sup>	1	1	1	1	1	1	m <sup>2</sup> επιφάνειας του στοιχείου
αλουμίνιο	kg	2.64E0	3.27E0	2.52E0	2.84E0	2.25E0	3.98E0	

κυματοειδές χαρτόνι	kg	4.03E-2	0	1.83E-2	1.33E-1	1.14E-1	8.64E-2	
πολυαιθυλένιο	kg	7.32E-4	0	1.92E0	1.4E-3	2.82E-2	1.4E-3	
πολυστυρένιο	kg	3.66E-3	8.30E-3		7.02E-3	6.02E-3	4.55E-3	
πολυουρεθάνη	kg	0	0	0	0	1.84E-2	0	
συνθετικό καουτσούκ	kg	0	0	0	0	1.24E0	0	
χάλυβας χαμηλού κράματος	kg	1.80E+0	0	2.67E-1	1.50E0	2.00E-1	7.21E0	
ανοξειδωτός χάλυβας	kg	0	0	0	0	0	2.47E-1	
σκυρόδεμα	m <sup>3</sup>	0	0	0	0	0	5.37E-4	

Πίνακας 10 : υλικά βάσεων στήριξης

### Βήματα ανακύκλωσης αλουμινίου

- Τα σκράπ αλουμινίου καθαρίζονται χημικά / μηχανικά, για να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες οξειδωσης, όταν τήκεται το αλουμίνιο, η επιφάνεια του αλουμινίου οξειδώνεται εύκολα πίσω σε οξείδιο του αργιλίου όταν εκτίθεται σε οξυγόνο.
- Τα μπλοκ του αλουμινίου φορτώνονται μέσα σε κλίβανο και θερμαίνονται στους 750 ° C ± 100 ° C για να παραχθεί τετηγμένο αλουμίνιο.
- Η σκωρία απομακρύνεται και το διαλυμένο υδρογόνο απαερώνεται. (Το τετηγμένο αλουμίνιο διασπάται εύκολα σε υδρογόνου από τους υδρατμούς και τις προσμείξεις υδρογονανθράκων.) Αυτό συνήθως γίνεται με χλώριο και αέριο άζωτο. Δισκία εξαχλωροαιθανίου συνήθως χρησιμοποιούνται ως πηγή του χλωρίου. Υπερχλωρικό αμμώνιο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί, καθώς αποσυντίθεται σε χλώριο, άζωτο και οξυγόνο, όταν θερμαίνεται.
- Λαμβάνονται δείγματα για φασματοσκοπική ανάλυση. Ανάλογα με το επιθυμητό τελικό προϊόν, υψηλής καθαρότητας αλουμίνιο.
- Χαλκός, ψευδάργυρος, μαγγάνιο, πυρίτιο, και / ή μαγνήσιο προστίθενται για να αλλάξει η σύνθεση του τετηγμένου αλουμινίου στη σωστή προδιαγραφή κράματος. Τα 5 ποιο ζητούμενα κράματα αλουμινίου που παράγονται είναι τα 6061, 7075, 1100, 6063, και 2024.

## 8. Παράρτημα

### 8.1. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

#### 8.1.1. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ

Το ευρωπαϊκό κοινοβούλιο στις 18 Ιανουαρίου 2012 ψήφισε την τροποποίηση της οδηγίας σχετικά με τα Απόβλητα από Ηλεκτρικό και Ηλεκτρονικό Εξοπλισμό (ΑΗΗΕ), ενσωματώνοντας και τη διαχείριση των φωτοβολταϊκών μετά το τέλος ζωής τους σε αυτή.

Οι ηλιακές μονάδες είναι πλέον υποχρεωτικό να συλλέγονται και να ανακυκλώνονται. Η συλλογή πρέπει να φτάσει στο 85% ενώ η ανακύκλωση στο 80%. Τα φωτοβολταϊκά κατηγοριοποιήθηκαν στην κατηγορία 8 της οδηγίας - Consumer Equipment and Photovoltaic Panels.

Ο σκοπός της οδηγίας είναι να συμβάλει στη βιώσιμη παραγωγή και κατανάλωση, να περιορίσει την παραγωγή αποβλήτων από ΗΗΕ, προωθώντας την επαναχρησιμοποίηση, την ανακύκλωση και τις άλλες μορφές ανάκτησης των αποβλήτων, ώστε τελικά να μειωθεί ο συνολικός όγκος των απορριπτόμενων ΑΗΗΕ που στους ΧΥΤΑ και να ανακτηθούν χρήσιμα συστατικά ως δευτερογενείς πρώτες ύλες. Επιπρόσθετα στοχεύει στο να βελτιώσει την περιβαλλοντική απόδοση όλων των εμπλεκόμενων φορέων, από τους παραγωγούς, διανομείς, καταναλωτές και συλλέκτες των αποβλήτων. Ειδικότερα, η διαφορετική εφαρμογή σε εθνικό επίπεδο της αρχής της «ευθύνης του παραγωγού» μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές αποκλίσεις όσον αφορά τη χρηματοοικονομική επιβάρυνση των οικονομικών φορέων. Η ύπαρξη διαφορετικών εθνικών πολιτικών σχετικά με τη διαχείριση των ΑΗΗΕ υποβαθμίζει την αποτελεσματικότητα των πολιτικών ανακύκλωσης. Για το λόγο αυτό, τα βασικά κριτήρια πρέπει να καθοριστούν στο επίπεδο της Ένωσης και τα ελάχιστα πρότυπα για την επεξεργασία των ΑΗΗΕ θα πρέπει να αναπτυχθούν.

Ανάλογα με την περίπτωση, πρέπει να δοθεί προτεραιότητα στην προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση των ΑΗΗΕ και των εξαρτημάτων τους, υποσυστημάτων και αναλώσιμων. Σε περίπτωση που αυτό δεν είναι προτιμότερο, όλα τα ΑΗΗΕ που συλλέγονται χωριστά πρέπει να αποστέλλονται για ανάκτηση, κατά τη διάρκεια των οποίων ένα υψηλό επίπεδο ανακύκλωσης και ανάκτησης θα πρέπει να επιτευχθεί. Επιπλέον, οι παραγωγοί θα πρέπει να ενθαρρυνθούν ώστε να ενσωματώνουν ανακυκλωμένο υλικό στα νέα τους προϊόντα. Για την υλοποίηση της οδηγίας τα κράτη μέλη οφείλουν εντός 18 μηνών να την ενσωματώσουν στο δίκαιό τους. Οι οδηγίες αυτές αναφέρουν ότι τα πάνελ θα πρέπει να συλλέγονται διαφορετικά από τα άλλα ΑΗΗΕ.

#### Σχετικές οδηγίες ευρωπαϊκού κοινοβουλίου:

- Οδηγία 2002/96/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27ης Ιανουαρίου 2003 «σχετικά με τα

απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)».

- Οδηγία 2002/95/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27ης Ιανουαρίου 2003 «σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού».
- Οδηγία 2004/108/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 8ης Δεκεμβρίου 2003 «για την τροποποίηση της Οδηγίας 2002/96 σχετικά με τα ΑΗΗΕ».

#### Αποφάσεις ευρωπαϊκού κοινοβουλίου:

- Απόφαση 2004/249/ΕΚ της 11ης Μαρτίου του 2004 «σχετικά με ερωτηματολόγιο προς τα Κράτη Μέλη αναφορικά με την εκπλήρωση της Οδηγίας 2002/96/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τα ΑΗΗΕ».
- Απόφαση 2005/369/ΕΚ της 3ης Μαΐου του 2005 «σχετικά με τη θέσπιση κανόνων για την παρακολούθηση της συμμόρφωσης των κρατών μελών και καθιέρωση φόρμας καταγραφής δεδομένων για τους σκοπούς της Οδηγίας 2002/96/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τα ΑΗΗΕ» .
- Απόφαση 2005/618/ΕΚ της 18ης Αυγούστου του 2005 «σχετικά με την τροποποίηση της Οδηγίας 2002/95/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τον καθορισμό μέγιστων συγκεντρώσεων για συγκεκριμένες επικίνδυνες ουσίες σε ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό».
- Απόφαση 2005/717/ΕΚ της 13ης Οκτωβρίου «σχετικά με την τροποποίηση της προσαρμογής των στόχων της τεχνικής διαδικασίας, Παράρτημα της Οδηγίας 2002/95/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για περιορισμό χρήσης συγκεκριμένων επικίνδυνων ουσιών σε ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό».
- Απόφαση 2005/747/ΕΚ της 21ης Οκτωβρίου «σχετικά με την τροποποίηση της προσαρμογής των στόχων της τεχνικής διαδικασίας, Παράρτημα της Οδηγίας 2002/95/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για περιορισμό χρήσης συγκεκριμένων επικίνδυνων ουσιών σε ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό».
- Απόφαση 2006/310/ΕΚ της 21ης Απριλίου «σχετικά με την τροποποίηση της προσαρμογής των στόχων της τεχνικής διαδικασίας, Παράρτημα της Οδηγίας 2002/95/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου όσον αφορά εξαιρέσεις στη χρήση μολύβδου.
- Απόφαση 2006/690/ΕΚ της 12ης Οκτωβρίου «σχετικά με την τροποποίηση της προσαρμογής των στόχων της τεχνικής διαδικασίας, Παράρτημα της Οδηγίας 2002/95/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου όσον αφορά εξαιρέσεις χρήσης μολύβδου».
- Απόφαση 2006/691/ΕΚ της 12ης Οκτωβρίου «σχετικά με την τροποποίηση της προσαρμογής των στόχων της τεχνικής διαδικασίας, Παράρτημα της Οδηγίας 2002/95/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου όσον αφορά εξαιρέσεις στη χρήση μολύβδου και καδμίου».



- Απόφαση 2006/692/EC της 12ης Οκτωβρίου «σχετικά με την τροποποίηση της προσαρμογής των στόχων της τεχνικής διαδικασίας, Παράρτημα της Οδηγίας 2002/95/EC του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου όσον αφορά εξαιρέσεις στη χρήση εξασθενούς χρωμίου».

Σε εφαρμογή των ανωτέρων η διαχείριση ΑΗΗΕ στην Ελλάδα διέπεται από τις ακόλουθες νομοθετικές διατάξεις:

- Υ.Α. οικ. 133480/2011 (ΦΕΚ 2711/Β`/15.11.2011) Τροποποίηση του παραρτήματος ΙΒ του π.δ 117/2004 .
- Π.Δ. 15/2006 (ΦΕΚ 12/Α`/3.2.2006) Τροποποίηση του προεδρικού διατάγματος 117/04 (82/Α), σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2003/108 «για την τροποποίηση της οδηγίας 2002/96 σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)» του Συμβουλίου της 8ης Δεκεμβρίου 2003 .
- Υ.Α. Οικ. 105134/2004 (ΦΕΚ 905/Β`/17.6.2004) Έγκριση του Συλλογικού Συστήματος Εναλλακτικής Διαχείρισης Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού «ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΚΕΥΩΝ ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ» .
- Π.Δ. 117/2004 (ΦΕΚ 82/Α`/5.3.2004) Μέτρα, όροι και πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις των Οδηγιών 2002/95 «σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού» και 2002/96 «σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού».

## **8.2. Ορισμοί συντομογραφιών**

ΑΗΗΕ = απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού

ΗΗΕ = ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός

EVA = αιθυλενίου-Οξικού Βινυλίου

PCB = τυπωμένες πλακέτες κυκλωμάτων

BOS= η ισορροπία του συστήματος

PVF= πολυβινυλοφθορίδιο

CdTe= Τελλουριούχο κάδμιο

CuInSe<sub>2</sub> ή Cl(G)S= Χαλκός σεληνιούχου ίνδιου

GaAs= Αρσενικούχο Γάλλιο

EOL(End Of Life)= τέλος της διάρκειας ζωής

PV= φωτοβολταϊκό πάνελ

ICP= ανάλυσης επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

EAF= φούρνος ηλεκτρικού τόξου

TBP= τριβουτυλικό φωσφορικό άλας

R<sub>3</sub>PS= τριαλκυλοφωσφίνης σουλφιδίου

BFR= βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας

POP= ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι  
PBDE= πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες  
TBBA= τετραβρωμο δισφαινόλη Α  
PBBD= πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες διβενζο-διοξίνες  
PBDF= πολυβρωμιωμένα διβενζοφουράνια  
VMS (vacuum Metallurgy Separation )= Πυρόλυση σε κενό  
CES= ηλεκτροστατικός διαχωρισμός Corona  
DBP= διβρωμοφαινόλη  
LDPE= χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο  
HDPE= πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας  
PS= πολυστυρένιο  
PBD= πολυβουταδιένιο  
(PA-6, , PA-6, 6)= πολυαμίδια  
PAN= πολυακρυλονιτρίλιο

### **Χημικές ενώσεις :**

- $\text{NaNO}_3$ = νιτρικό νάτριο
- $\text{SO}_2$ = διοξείδιο του θείου
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ =θειικό νάτριο
- $\text{Pb}(\text{OH})_2$ = υδροξείδιο του μολύβδου
- $\text{SO}_2$ = διοξειδίου του θείου
- $\text{CaCO}_3$ = ασβεστόλιθος
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ = οξείδιο του σιδήρου
- $\text{PbSO}_4$ = θειικός μόλυβδος
- $\text{PbO}$ = οξείδιο του μολύβδου
- $\text{PbO}$ = οξείδιο του μολύβδου
- $\text{PbSO}_4$  = θειικός μόλυβδος
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  = ανθρακικό νάτριο
- $\text{NaOH}$ = υδροξειδίου του νατρίου

## Χημικά στοιχεία :

<b>A</b>	He Helium	Rf Rutherfordium
Ac Actinium	Hf Hafnium	Rg Roentgenium
Ag Silver	Hg Mercury	Rh Rhodium
Al Aluminum	Ho Holmium	Rn Radon
Am Americium	Hs Hassium	Ru Ruthenium
Ar Argon	<b>I</b>	<b>S</b>
As Arsenic	I Iodine	S Sulfur
At Astatine	In Indium	Sb Antimony
Au Gold	Ir Iridium	Sc Scandium
<b>B</b>	<b>K</b>	Se Selenium
B Boron	K Potassium	Sg Seaborgium
Ba Barium	Kr Krypton	Si Silicon
Be Beryllium	<b>L</b>	Sm Samarium
Bh Bohrium	La Lanthanum	Sn Tin
Bi Bismuth	Li Lithium	Sr Strontium
Bk Berkelium	Lr Lawrencium	<b>T</b>
Br Bromine	Lu Lutetium	Ta Tantalum
<b>C</b>	<b>M</b>	Tb Terbium
C Carbon	Md Mendelevium	Tc Technetium
Ca Calcium	Mg Magnesium	Te Tellurium
Cd Cadmium	Mn Manganese	Th Thorium
Ce Cerium	Mo Molybdenum	Ti Titanium
Cf Californium	Mt Meitnerium	Tl Thallium
Cl Chlorine	<b>N</b>	Tm Thulium
Cm Curium	N Nitrogen	<b>U</b>
Co Cobalt	Na Sodium	U Uranium
Cn Copernicium	Nb Niobium	Uuh Ununhexium
Cr Chromium	Nd Neodymium	Uun Ununnilium
Cs Cesium	Ne Neon	Uuo Ununoctium
Cu Copper	Ni Nickel	Uup Ununpentium
<b>D</b>	No Nobelium	Uuq Ununquadium
Db Dubnium	Np Neptunium	Uus Ununseptium
Ds Darmstadtium	<b>O</b>	Uut Ununtrium
Dy Dysprosium	O Oxygen	Uuu Ununumium
<b>E</b>	Os Osmium	<b>V</b>
Er Erbium	<b>P</b>	V Vanadium
Es Einsteinium	P Phosphorus	<b>W</b>
Eu Europium	Pa Protactinium	W Tungsten
<b>F</b>	Pb Lead	<b>X</b>
F Fluorine	Pd Palladium	Xe Xenon
Fe Iron	Pm Promethium	<b>Y</b>
Fm Fermium	Po Polonium	Y Yttrium
Fr Francium	Pr Praseodymium	Yb Ytterbium
<b>G</b>	Pt Platinum	<b>Z</b>
Ga Gallium	Pu Plutonium	Zn Zinc
Gd Gadolinium	<b>R</b>	Zr Zirconium
Ge Germanium	Ra Radium	
<b>H</b>	Rb Rubidium	
H Hydrogen	Re Rhenium	

### 8.3. Παράρτημα σχημάτων

- Σχήμα.1** :Φωτοβολταϊκά ηλεκτρονικά απόβλητα που παράγονται από την τεχνολογία κάθε χρόνο στην ΕΕ των 27 (σε τόνους) (BIO Intelligence Service) (σελ :7 )
- Σχήμα 2:** Παγκόσμια ροή φωτοβολταϊκών αποβλήτων 2000-2040(Just and Sustainable PV Recycling, Dustin Mulvaney, Ph.D. University of California) (σελ :7 )
- Σχήμα 3** Παγκόσμια ετήσια παραγωγή ηλιακών φωτοβολταϊκών 1985-2009( EPI from Worldwatch, Prometheus Institute, Greentech media) (σελ :8 )
- Σχήμα 4** Σπανιότητα μετάλλων ημιαγωγών (Photovoltaic's Recycling and Sustainability ,Vasilis Fthenakis) (σελ : 8)
- Σχήμα.5** Διαθεσιμότητα τελλουρίου και ίνδιου για ΦΒ. Πρωτογενείς πηγές και υλικά από την ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων φωτοβολταϊκών μονάδων( Fthenakis, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, in press) (σελ :9 )
- Σχήμα.6** Ετήσιες μέσες τιμές για τους καθαρούς πόρους τελλουρίου (99,95%) και ίνδιου (99,97%) (σε δολάρια ανά κιλό) (σελ : 12)
- Σχήμα 7.** Σπάνιες γαίες και η θέση τους στον περιοδικό πίνακα.( Πηγή: Öko-Institut e.V. 2011) (σελ : 13)
- Σχήμα 8 .** Ιστορικές τιμές του Κοβαλτίου (€/tn)( πηγή: <http://www.infomine.com> ) (σελ : 19)
- Σχήμα 9 .** Ιστορικές τιμές χαλκού (€/tn) )( πηγή: <http://www.infomine.com> ) (σελ :20 )
- Σχήμα 10.** Τιμές σεληνίου για την περίοδο 2000-2012 ( πηγή: <http://www.infomine.com> ) (σελ : 20)
- Σχήμα 11.** Ιστορικές τιμές καδμίου (\$/Lb) ( πηγή :U.S. Geological Survey ) (σελ :21 )
- Σχήμα 12.** Ιστορικές τιμές ίνδιου περίοδος 1993-2013 (\$/kg) ( πηγή :U.S. Geological Survey ) (σελ :21 )
- Σχήμα 13.** Ιστορικές τιμές τελλουρίου περίοδος 1920-2013 (\$/kg) ( πηγή :U.S. Geological Survey ) (σελ : 21)
- Σχήμα.14** Εξαρτήματα για μετατροπέα (inverter) σταθμό( ABB) (σελ : 27)
- Σχήμα.15** κυψέλη κρυσταλλικού πυριπίου(<http://www.pilkington.com>) (σελ :30 )
- Σχήμα.16:** a-Si, CdTe ,CIS και ηλιακούς συλλέκτες (πηγή: First Solar 2009) (σελ :31 )
- Σχήμα.17:** Δομή της a-Si ηλιακής κυψέλης (σελ : 31)
- Σχήμα.18:** υπέρστρωμα με δομή CdTe (σελ : 32)
- Σχήμα 19:** Αρχή της διαδικασίας της ανακύκλωσης στην Deutsche Solar AG (σελ :38 )
- Σχήμα 20:** αποσύνθεση μονάδας μέσω θερμικής επεξεργασίας της Deutsche Solar (πηγή: PVcycle) (σελ :39 )
- Σχήμα 21:** Σχηματική διαδικασία ανάκτησης του πλακιδίου από τις ηλιακές κυψέλες στην Deutsche Solar (πηγή: PVcycle) (σελ :39 )
- Σχήμα 22:** Ροή Ανακύκλωσης στην First Solar (σελ :41 )
- Σχήμα 23(α)** μικρή συσκευή ηλεκτροεξαγωγής και καταθέσεις Cd (σελ : 43)
- Σχήμα 23(β)** : μεγάλη συσκευή ηλεκτροεξαγωγής και καταθέσεις Cd (σελ : 43)
- Σχήμα 24:** ανάλυση καθαρότητας Cd των διαφόρων πειραμάτων (σελ :44 )
- Σχήμα 25:** Ανάκτηση τελλουρίου μέσω αντιδραστικής καθίζησης (σελ :45 )
- Σχήμα 26 :** σχηματικός σχεδιασμός μιας μονάδας CIS (Πηγή: Sulfurcell) (σελ :46 )
- Σχήμα 27:** RESOLVED στρατηγική ανακύκλωσης κλειστού βρόχου (σελ :47 )
- Σχήμα 28:** Κάλυμμα αμμοβολής κενού (RESOLVED 2007) (σελ : 48)
- Σχήμα 29:** Μίξερ που χρησιμοποιείται για τη διαδικασία τριβής( Eirich Intensive Mixer 150L ) (σελ : 50)
- Σχήμα 30:** κελί επίπλευσης 1L (σελ :51 )

- Σχήμα 31** : Η ροή δεδομένων συγκρίνει τα αποτελέσματα της ροής εισόδου με τη ροή των πολυτίμα υλικών στην επίπλευση ή τριβή, στη ροή των απόβλητων και στο μέσο μεταφοράς, όπου η συγκέντρωση είναι μηδενική στην ιδανική περίπτωση. (σελ : 52)
- Σχήμα 32** : χρησιμοποιηθέν λειαντικό της αμμοβολής (γυάλινα σφαιρίδια), εικόνα ESEM(σελ : 53)
- Σχήμα 33** : CdTe Υλικό (λευκό) ανάμεσα σε γυαλί (σκούρο γκρι) <150 μm από τη διαδικασία της τριβής σε ένα 25 L Eirich εντατικό μίξερ (ESEM εικόνα, 1000x μεγεθυμένη) (σελ :54 )
- Σχήμα 34** : γενική δομή του c-Si φωτοβολταϊκού (τομή) (σελ : 58)
- Σχήμα 35** : Ροή διαδικασίας για την επεξεργασία των αποβλήτων από τα εργοστάσια CIS (SENSE 2007) (σελ : 60)
- Σχήμα 36** :Σύνθεση των PCB (σελ : 62)
- Σχήμα 37** : όλη η διαδικασία της ολοκληρωμένης ανακύκλωσης των αποβλήτων PCB(σελ :66 )
- Σχήμα 38** : Εξοπλισμός Θραύσης : (α) μηχανήμα κοπής και (β) σφυρόμυλος (σελ : 67)
- Σχήμα 39** : Διάγραμμα CES (σελ : 68)
- Σχήμα 40** : Το γεωμετρικό μοντέλο που χρησιμοποιείται στην προσομοίωση του ηλεκτροστατικού πεδίου (σελ : 68)
- Σχήμα 41** : Σχηματική αναπαράσταση του CES δύο κυλίνδρων (σελ : 69)
- Σχήμα 42** : Μύλος κοπής, Φυγόκεντρος μύλος και εκ περιτροπής διαιρέτης του δείγματος (σελ :69 )
- Σχήμα 43** : Μαγνητικός διαχωριστής και διαχωριστής χαμηλής έντασης τυμπάνου (σελ :70 )
- Σχήμα 44** : Διαχωριστής Eddy current , Ηλεκτροστατικός διαχωριστής Corona και τριβοηλεκτρικός διαχωριστής (σελ : 70)
- Σχήμα 45** : Διαχωριστής Sink-float, Διαχωριστής σπασμωδικών κινήσεων και ανοδικός διαχωριστής (σελ : 70)
- Σχήμα 46** : Πειραματική συσκευή για την πυρόλυση (σελ : 72)
- Σχήμα 47** : TGA του εποξυ-συστήματος που βασίζεται σε διγλυκιδυλαιθέρα της δισφαινόλης A (σελ :76 )
- Σχήμα 48** : διάγραμμα ροής μεθόδου 1 με την χρήση επιλεκτικής έκπλυσης και ανάκτησης των μετάλλων υψηλής καθαρότητας από τα PCB (σελ :81 )
- Σχήμα 49** : διάγραμμα ροής μεθόδου 2 με Χρήση συμβατικής έκπλυσης για την ανάκτηση των μετάλλων από τα απόβλητα PCB (σελ : 82)
- Σχήμα 50** : διάγραμμα ροής της ανάκτησης χρυσού από επιχρυσωμένα PCB (GPCB), επίχρυσα γυάλινα βραχιόλια (GCGB) και επίχρυσους καθρέφτες (GCM) (σελ :83 )
- Σχήμα 51** : μπαταρία μολύβδου-οξέος εξαρτήματα και εσωτερική δομή (σελ : 86)
- Σχήμα 52** : διαδικασία θραύσης της μπαταρίας (σελ : 89)
- Σχήμα 53** : Διάγραμμα διαδικασίας τήξης του μολύβδου. (σελ :92 )
- Σχήμα 54** : διάγραμμα μίας ηλεκτρολυτικής διαδικασίας μολύβδου (σελ :94 )
- Σχήμα 55** : ηλεκτροχημική διαδικασία υδρομεταλλουργικής παραγωγής μολύβδου (σελ : 95)
- Σχήμα 56** : Πυρομεταλλουργική διύλιση μολύβδου (σελ : 99)
- Σχήμα 57** :Απομάκρυνση του κασσιτέρου από τον βραστήρα μέσω λόγχης αέρα. (σελ : 100)

#### **8.4. Παράρτημα πινάκων**

**Πίνακας 1** . Σπάνια μέταλλα σε ΦΒ πάνελ πληροφορίες για την τιμή αγοράς (Φεβρουάριος 2011) (σελ : 10)

**Πίνακας 2** : Εκτιμώμενη αξία της οικονομικής απώλεια την τρέχουσα στιγμή (Φεβρουάριος 2011) (σελ : 11)

**Πίνακας 3** : εκτιμώμενες μελλοντικές τιμές για τους συμβατικούς πόρους και τα σπάνια μέταλλα που βρίσκονται σε ΦΒ πάνελ (ανά κιλό) (σελ :12 )

**Πίνακας 4**. Ευρετήριο των κινδύνων ως προς την προμήθεια των χημικών στοιχείων ή ομάδες στοιχείων που έχουν οικονομική αξία (σελ : 14)

**Πίνακας 5**. Τα προσδιοριζόμενα μέταλλα και οι πρόχειρες εκτιμήσεις για τις κύριες χρήσεις τους (σελ : 16)

**Πίνακας 6** . Ταξινόμηση μετάλλων από το UNEP (2011) (σελ : 17-18)

**Πίνακας 7**: Η βελτίωση της αποτελεσματικότητας των διαφορετικών τύπων Ηλιακών κυψέλων (πηγή: NEEDS 2006) (σελ : 28)

**Πίνακας 8**: Στοιχεία μιας φωτοβολταϊκής μονάδας κρυσταλλικού πυριτίου (πηγή: CRR 2008) (σελ : 29)

**Πίνακας 9** : ποσοστό του βρωμίου που προκύπτει στα διάφορα κλάσματα από πυρόλυση (σελ : 78)

**Πίνακας 10** : υλικά βάσεων στήριξης (σελ : 101)

## 9. Βιβλιογραφία

- [1]. Fthenakis, V. M. (2011) Life Cycle Inventories and Life Cycle Assessments of Photovoltaic Systems, Brookhaven National Laboratory Upton: New York, USA,
- [2]. U.S. Department of Energy, (2011) \$1/W Photovoltaic Systems
- [3]. Halme, J. (2002) Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests, Helsinki University Of Technology : Department of Engineering Physics and Mathematics.
- [4]. Fthenakis, V. M. (2000) End-of-life management and recycling of PV modules, Brookhaven National Laboratory: Department of Advanced Technology: Environmental & Waste Technology Group, Upton: New York, USA,
- [5]. Stoppato, A. (2006) Life cycle assessment of photovoltaic electricity generation, University of Padova: Department of Mechanical Engineering
- [6]. Rydh, C.J. and Karlström, M. (2001) Life cycle inventory of recycling portable nickel–cadmium batteries, Chalmers University of Technology: Department of Environmental System Analysis, Sweden,
- [7]. Kvarner, R. (2012) PHOTOVOLTAIC SYSTEMS, IPA Adriatic Cross-border cooperation 2007 -2013
- [8]. Green M.A. (2000) Photovoltaic's: technology overview, University of New South Wales: Centre for Photovoltaic Engineering, Sydney
- [9]. Ruch, P.W, Meijer, G.I., Brunswiler, T., Paredes S., Escher, W., Muller, M., Ong, C.L., Ghannam, R., Khalil, A., Michel, B. (2011) Recycling thermal energy boosts efficiencies in datacenters and concentrated photovoltaic systems, Science & Technology Department IBM Research – Zurich
- [10]. Massachusetts Department of Energy Resources, Massachusetts Department of Environmental Protection, Massachusetts Clean Energy Center (2012) Ground-Mounted Solar Photovoltaic Systems

- [11]. Fthenakis, V., Choi, J.K. (2009) A Model for Optimization of PV Recycling Planning, 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Philadelphia, PA
- [12]. Sohaili, J., Muniyandi, S.K., Mohamad, S.S. (2012) A Review on Printed Circuit Boards Waste Recycling Technologies and Reuse of Recovered Nonmetallic Materials, International Journal of Scientific & Engineering Research, Volume 3, Issue 2,
- [13]. Kennedy, B. (2010) Cadmium-Telluride Photovoltaic's (PV) Environmentally Sound?
- [14]. Fthenakis, V., Zweibel, K. (2003) CdTe PV: Real and Perceived EHS Risks, Presented at the 2003 NCPV Meeting
- [15]. Nath, I., (2010) Cleaning Up After Clean Energy: Hazardous Waste in the Solar Industry, Stanford Journal of International Relations
- [16]. Frome, N., Eggert, R.G., Lifton, J., (2011) Critical Materials For Sustainable Energy Applications, Resnick Institute Report, California Institute of Technology
- [17]. Middendorf, A., (2010) End-of-Life Impacts under appropriate and uncontrolled treatment, ZEROWIN, Technische Universität Berlin
- [18]. Hilty, L. M., (2005) Electronic waste—an emerging risk?, Technology and Society Laboratory, Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Switzerland
- [19]. Fthenakis, V. M., Kim, H.C., Alsema, E. (2008) Emissions from Photovoltaic Life Cycles, Environmental Science & Technology
- [20]. Alsema E., de Wild-Scholten M.J., Fthenakis V.M. (2006) Environmental Impacts of PV Electricity Generation - A Critical Comparison of Energy Supply Options, 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany, 4-8 September 2006.
- [21]. Doi, T., Tsuda, I., Unagida, H., Murata, A., Sakuta, K., Kurokawa, K. (2001) Experimental study on PV module recycling with organic solvent method', Electrotechnical Laboratory, , Tsukuba, Ibaraki ,Japan



- [22]. Fthenakis, V. M., Wang, W., (2005) Extraction and Separation of Cd and Te from Cadmium Telluride Photovoltaic Manufacturing Scrap, Brookhaven National Laboratory, Department of Environmental Sciences, Photovoltaic Environmental Health and Safety Research Center, Upton, NY
- [23]. European Parliament, Science and Technology Options Assessment :S.T.O.A, (2012) Future Metal Demand from Photovoltaic Cells and Wind Turbines
- [24]. Kamberović, Ž., Korać, M., Ivšić, D., Nikolić, V., Ranitović, M. (2009) Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste, Part I&II, Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia
- [25]. M.J. de Wild-Scholten, Wambach, K., Alsema, E.A., Jäger-Waldau, A.(2011) Implications of European environmental legislation for photovoltaic systems, European Commission; DG Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability
- [26]. Mulvaney, D.(2011) Just and Sustainable PV Recycling, University of California, Berkeley
- [27]. Stevels, A., Boks, C., (2000) Lessons learned from 10 years take-back and recycling, Delft University of Technology, Design for Sustainability Research Group
- [28]. Anctil, A., Fthenakis, V.M.(2012)'Life Cycle Assessment of Organic Photovoltaics, Brookhaven National Laboratory: Photovoltaic Environmental Research Center, Columbia University: Center for Life Cycle Analysis ,USA
- [29]. Fthenakis,V.M.,(2003)'Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production', , Brookhaven National Laboratory, Center, Environmental Sciences Department, National Photovoltaic Environmental Health and Safety Assistance ,Upton
- [30]. Fthenakis, V.M, Kim, H.C., Frischknecht, R., Raugei, M., Sinha, P., Stucki, M. (2011) Life Cycle Inventories and Life Cycle Assessments of Photovoltaic Systems, International energy agency :photovoltaic power systems programme
- [31]. Choi, J.-K., Fthenakis, V.M., (2010) Mathematical Modeling for Cost Optimization of PV Recycling Infrastructure, 25th EUPVSEC, Valencia, Spain

- [32]. Fthenakis, V.M., Kim, H.C. (2009) Photovoltaic's: Life-cycle analyses
- [33]. Fthenakis, V.M., (2009) Photovoltaic's Recycling and Sustainability, Brookhaven National Laboratory :Environmental Sciences Department :National Photovoltaic Environmental Health and Safety Assistance Center, Upton
- [34]. Taylor P. R.,(2010) Physical and Chemical Beneficiation for Recycling of Photovoltaic Materials, Kroll Institute for Extractive Metallurgy (KIEM)
- [35]. Chehade, Y., Siddique, A., Alayan, H., Sadasivam, N., Nusri, S., Ibrahim, T.(2012) Recovery of Gold, Silver, Palladium, and Copper from Waste Printed Circuit Boards, International Conference on Chemical, Civil and Environment engineering (ICCEE'2012) Dubai, March 24-25, 2012
- [36]. Yeşilyurt, Z., Türkdoğan, K., Ciğer, C.H., Bulut, G. (2012) Recovery of Metals From WEEE, Used Batteries and Plastic Recycling-A Review, Istanbul Technical University, İstanbul, Turkey
- [37]. Giese, L.B., Weimann, K., Loge, K. (2002) *Wiederverwertung von Erneuerbaren Energieanlagen - Forschungsbedarf in der Abfallbehandlung*, in *13. Internationales Sonnenforum der DGS*. Berlin.
- [38]. Giese, L.B., Weimann, K., (2003) *Complete Utilisation of the Sand Fraction from Demolition Waste Recycling*, in *First International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-1)*, Izmir
- [39]. Giese, L.B., Weimann, K., Loge, K., (2003) *Die edle Dame India und der böse Bube Cadmius - Möglichkeiten der nassmechanischen Aufbereitung in der Abfallbehandlung zur Wiederverwertung von PV-Dünnschichtmodulen*, in *18. Symposium Photovoltaische Solarenergie*, Bad Staffelstein.
- [40]. Giese, L.B., Weimann, K., Loge, K.,(2003) *Thin Film PV-Modules (CIS and CdTe) - Wet Processing and Recycling*, in *The First International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-1)*,Izmir

- [41]. Giese, L.B., Weimann, K., Loge, K., (2003) *Wiederverwertung von PV-Dünnschichtmodulen*. in *Photovoltaik: Materialforschung in Deutschland* (Workshop des Forschungsverbund Sonnenenergie FVS), Berlin
- [42]. Giese, L.B., Weimann, K., Loge, K., (2004) *Wet Processing and Recycling of Compound Semiconductor Cells*, in *Workshop on Life Cycle Analysis and Recycling of Solar Modules - The Waste Challenge*, Brüssel: European Communities.
- [43]. Giese, L.B., Segebade, C., Weimann, K., Loge, K., (2004) *Abtrennung von Verbindungshalbleitern aus Gemengen*, in *Freiberger Solartage*, Freiberg
- [44]. Giese, L.B., Segebade, C., Weimann, K. (2004) *Aufbereitung und Recycling von Photovoltaik CdTe-Dünnschichtmodulen - EU-Life-Environment Demonstrationsvorhaben RESOLVED*, in *Tagung "Aufbereitung und Recycling 2004" – 50. Jahrestag der Gründung des Forschungsinstituts für Aufbereitung*, Freiberg: UVR-FIA GmbH
- [45]. Adam, C., Giese, L.B., Segebade, C., Steglich, H.-E., Weimann, K., (2005) *Recycling von Photovoltaik-Dünnschichtmodulen*. in *4. Kolloquium Sortieren*, Berlin: TU Berlin.
- [46]. Adam, C., Weimann, K., Sapich G., Steglich, H.-E., Segebade, C. (2005) *Recycling von Photovoltaik-Dünnschichtmodulen mit nassmechanischen Verfahren - Ergebnisse des EU LIFE Projektes RESOLVED*, Konferenz: Aufbereitung und Recycling in Freiberg - Poster
- [47]. Giese, L., et al., (2005) *Aufbereitung und Recycling von Photovoltaik CdTe-Dünnschichtzellen - EU-Life Environment Demonstrationsvorhaben RESOLVED*, in *Seminar der Abteilung I der BAM*, Berlin

- [48]. Giese, L., Segebade, C., Weimann, K. (2005) *Vom Elektronikabfall zur wertvollen Rohstoffquelle - EU-LifeEnvironment Demonstrationsvorhaben RESOLVED zum PV-Dünnschichtmodul-Recycling*, PV-Symposium in Kloster Banz, Poster: Bad Staffelstein.
- [49]. Hedrich, M., Giese, L.B., Görner, W., Segebade, C., (2005) *Recycling of photovoltaic CdTe Modules - Analytical Process Monitoring*, in *European Metallurgical Conference 2005*, Dresden
- [50]. Segebade, C., Hedrich, M., Giese, L.B. (2005) *Instrumentelle Analyse bei der Aufarbeitung von Cadmium-Tellurid-Solarmodulen*, ANAKON 2005, Regensburg, Poster.
- [51]. Segebade, C., Giese, L., Weimann, K., (2005) *Zerstörungsfreie Materialanalyse bei der Wiederaufbereitung von photovoltaischen Elementen*, DGZfP - Jahrestagung, Rostock.
- [52]. Segebade, C., Hedrich, M., Giese, L.B. (2005) *Instrumentelle Analyse bei der Aufbereitung von Cadmium-Tellurid-Solarmodulen*, in *20, Seminar Aktivierungsanalyse, TU München*, München.
- [53]. Sapich, G., Simon, F.G., Weimann, K., Adam, C., Giese, L., Segebade, C., Steglich, H.-E. (2006) *Recycling von Photovoltaik-Dünnschichtmodulen - EU-LIFE-Projekt RESOLVED*, in *VDI-GVC Tagung*, Neumünster.
- [54]. Sapich, G., Weimann, K., Berger, W., Adam, C. (2007) *Sustainable Recovery of Tellurium and Indium from Thin Film Photovoltaic Modules: EU-LIFE Project RESOLVED* in fona, L2L-conference, Leipzig
- [55]. Sapich, G., Weimann, K., Berger, W., Bokányi, L., Adam, C. (2007) *Recovery of Tellurium and Indium from Thin Film Photovoltaic Modules: EU-LIFE Project RESOLVED* in 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, in 22nd EU PVSEC, Mailand.

- [56]. Sapich, G.(2007) *Recycling von CdTe- und CIS-Dünnschichtmodulen EU-LIFE Projekt RESOLVED*, Workshop ZSW Stuttgart
- [57]. Sapich, G., Weimann, K., Paul, S.;, (2007) *Nassmechanisches Recycling von Photovoltaic-Dünnschichtmodulen – EU LIFE Projekt RESOLVED*, Konferenz: Aufbereitung und Recycling, Freiberg – Vortrag.
- [58]. Segebade, C., Hedrich, M., Haase, O., Baede, B, (2008) *Large sample activation analysis: Monitoring of photovoltaic module recycling using radioanalytical methods* ,Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 276, No. 1 (2008) S. 29-33
- [59]. Berger, W., Simon, F.-G., Weimann, K., Alsema, E.(2010) *A novel approach for the recycling of thin film photovoltaic modules*; Resources, Conservation and Recycling, Vol. 54 (2010), S. 711-718
- [60]. Fthenakis, V.M., Duby, P., Wang, W., Graves, C., Belova, A., (2010) *Recycling of CdTe photovoltaic modules: Recovery of cadmium and tellurium*, PV Environmental Health & Safety Research Center – Brookhaven National Laboratory, Upton
- [61]. Luda, M.P., (2011) *Recycling of Printed Circuit Boards*, Dipartimento di Chimica IFM dell' Università di Torino
- [62]. Shibasaki, M., Warburg, N., Springer, J., Lombardelli, S.,(2006) *'Recycling of thin-film solar modules: life cycle assessment case study*, Dep. LCE, Chair of Building Science (LBP), University of Stuttgart, 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany
- [63]. Huang, K., Guo, J., Xu, Z.,(2008) *Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China*, School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University
- [64]. Fthenakis, V.M.,(2011) *'Sustainability of Very Large Photovoltaic Deployment*, Center for Life Cycle Analysis Columbia University and National Photovoltaics Environmental Research Center Brookhaven

National Laboratory, Masdar Institute Forum on Solar-Electrical Energy Systems: Technologies for Benign and Perpetual Power March 27-28, 2011