POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare

Tesi di laurea magistrale

Recupero di moduli fotovoltaici in silicio cristallino a fine vita: progetto "FRELP – Full Recovery End-of-Life Photovoltaic"



Relatore prof. Filippo Spertino **Candidato** Federico Aleotti matricola 242465

Dicembre 2018

Ringraziamenti

Molte sono le persone che hanno reso possibile la stesura di questa tesi.

In particolare ringrazio il prof. Filippo Spertino per l'attenzione, l'ascolto e la disponibilità.

Ringrazio Ludovico Ramon e Vera Ramon di SASIL s.r.l. per la grande disponibilità e serietà dimostrate nel seguire il lavoro di tesi e nel fornirmi supporto tecnico e materiale sul progetto FRELP.

Ringrazio anche il prof. Federico Smeacetto e Hassan Javed per la disponibilità a svolgere i test da me richiesti presso il DISAT.

Gli altri ringraziamenti vanno a quei familiari, professori, maestre di scuola, compagni di classe e di corso, capi scout, amici di ISF che direttamente o indirettamente hanno fatto sì che io mi appassionassi al mondo dell'energia e della sostenibilità, motivandomi allo studio dell'ingegneria con il semplice obiettivo di poter usare tali competenze tecniche e, soprattutto, umane per lo sviluppo delle persone e della società. E nient'altro.

Indice

1.	INTR	ODUZIONE	. 5
2.	PRE	MESSE	. 7
	2.1.	RAEE – RIFIUTI DI APPARECCHIATURE ELETTRONICHE ED ELETTRICHE	7
	2.2.	LEGISLAZIONE DI RIFERIMENTO PER LA GESTIONE DEI RAEE	8
	2.3.	LEGISLAZIONE RAEE NELL'UNIONE EUROPEA E IN ITALIA	9
3.	TECN	NOLOGIA FOTOVOLTAICA	12
	3.1.	EFFETTO FOTOVOLTAICO E FOTOELETTRICO	13
	3.2.	TIPOLOGIE DI CELLE FOTOVOLTAICHE	14
	3.3.	PROCESSO DI PRODUZIONE DI UN MODULO IN C-SI	15
	3.4	Composizione di un modulo fotovoltaico in C-Si	21
	3.5	CONSIDERAZIONI ENERGETICHE E AMBIENTALI	22
	3.6	ANDAMENTI DEL MERCATO E PREVISIONI PER IL FUTURO	24
	3.7	STATO DI SVILUPPO SETTORE FOTOVOLTAICO IN ITALIA	27
	3.8	GESTIONE DEI RIFIUTI FOTOVOLTAICI	32
4.	STAT	TO DELL'ARTE DI RICICLO E RECUPERO DI MODULI PV	34
	4.1	NEUTRALIZZAZIONE IN CEMENTO	36
	4.2	RECUPERO DIRETTO DEL WAFER	36
	4.3	DEUTSCHE SOLAR (SOLAR WORLD)	39
	4.4	First Solar	39
	4.5	TEST MECCANICI E TERMICI	39
	4.6	PROGETTO PHOTOLIFE	13
	4.7	IMPIANTO S.E.A. S.P.A. A MALO	16
5.	PRO	GETTO FRELP – FULL RECOVERY END-OF-LIFE PHOTOVOLTAIC	17
	5.1	FASE I – DISTACCAMENTO DEL VETRO DAL SANDWICH	50
	5.2	Fase I – Cinetica di reticolazione dell'EVA	51
	5.3	Fase I – Prove e test di riscaldamento dell'EVA	53
	5.4	Fase I – Prototipo brevettato da SASIL	50
	5.5	Fase II – Trattamenti termici del sandwich	54
	5.6	FASI III E IV – RECUPERO SILICIO E METALLI DALLE CENERI	57
	5.7	ANALISI LCA DEL PROGETTO FRELP	71

6.	SPER	RIMENTAZIONI SUL SANDWICH	73
	6.1	CONSIDERAZIONI GENERALI	73
	6.2	ANALISI AL MICROSCOPIO DEL SANDWICH	77
	6.3	TEST DI DISTACCAMENTO MANUALE DEL SANDWICH	81
	6.4	TEST DI DISTACCO FISICO DI EVA E BACK SHEET CON SOLVENTI	86
7.	BUSI	INESS PLAN DEL PROGETTO FRELP E PREVISIONI DI MERCATO	89
	7.1	BUSINESS PLAN	90
	7.2	PREVISIONI DOMANDA SMALTIMENTO GLOBALI - MODELLO IRENA	99
	7.3	Previsioni domanda smaltimento in Italia	104
	7.4	ELABORAZIONE PERSONALE DELLE PREVISIONI IN ITALIA – METODO E IPOTESI	106
	7.5	ELABORAZIONE PERSONALE DELLE PREVISIONI IN ITALIA – RISULTATI	115
8.	CON	CLUSIONI	122
9.	ANN	ESSO I	125
10). BI	BLIOGRAFIA	128

1. Introduzione

Il mercato fotovoltaico nell'ultimo ventennio ha subito una crescita di tipo esponenziale. Nel solo 2017 furono installati a livello globale circa 92 GW di potenza, pari al 31,6% della potenza totale dell'anno precedente, che permise così di arrivare a poco più di 384 GW a fine 2017. In termini di capacità installata dal 2015, gran parte del mercato asiatico ha superato quello europeo, protagonista di una grande crescita nel quinquennio 2009-2013, ma che ha subito ad oggi un forte rallentamento. Tra le varie tecnologie fotovoltaiche attualmente consolidate, il silicio mono-cristallino e poli-cristallino, di fatto, oggi costituiscono la percentuale maggiore del mercato e si stima che in futuro esse possano avere ancora un ruolo centrale nella produzione di energia elettrica. In linea generale, sebbene le proprietà di ogni modello di modulo PV (abbreviazione di *photovoltaic*) siano molto variabili per via dell'innovazione continua dei molteplici produttori, la vita media di un modulo fotovoltaico in silicio cristallino è stimata intorno ai 25 – 30 anni.

Il rapido, seppur prevedibile sviluppo di tale tecnologia su scala mondiale, resa accessibile sia al mondo dell'industria e dei sistemi produttivi sia al consumatore, ha introdotto su vasta scala una nuova tipologia di prodotto per la quale non si sono ancora approfondite le sue conseguenze sull'ambiente allo scadere del periodo di vita utile. Riprendendo la stima degli anni riportata precedentemente, e tenendo in considerazione che i primi impianti PV risalgono alla fine degli anni '80 sono in buona parte smantellati e dismessi, è emersa la necessità di iniziare a elaborare una strategia di recupero e trattamento di questi rifiuti elettronici.

L'organo legislativo europeo ha ricoperto e ricopre ovviamente un ruolo centrale, anche a livello mondiale, in quanto innovatore e promotore di una sempre più attenta e mirata gestione di tali rifiuti speciali. La direttiva europea 2012/19/EU incluse per la prima volta i moduli fotovoltaici dismessi nell'ambito legislativo dei RAEE (Rifiuti di Apparecchiature Elettroniche ed Elettriche), imponendone quindi i medesimi tassi di raccolta e di recupero previsti per tutti gli altri dispositivi, come televisori e frigoriferi, aggiornati dalla direttiva e progressivamente crescenti negli anni, fino al 85% di riciclo a partire dal 2019.

Negli ultimi anni sono state condotte dalle università, dai produttori e da aziende private provenienti dal mondo del riciclo e recupero, numerosi studi e sperimentazioni. Tali studi si sono principalmente focalizzati sui trattamenti termici e chimici volti ad ottenere un progressivo distacco degli elementi di cui sono composti i pannelli (silicio, cadmio, tellurio, argento, vetro, alluminio, ...) con l'obiettivo di valutarne la fattibilità operativa, tecnica ed economica. Incentivati dall'introduzione dell'Economia Circolare, nuovo paradigma economico figlio della Green Economy, e della presa di coscienza da parte delle principali istituzioni delle conseguenze ambientali e dell'impatto dello sviluppo di quest'ultimo secolo, i ricercatori si sono spinti verso la realizzazione di un prodotto che non fosse solamente interessante dal punto di vista produttivo ma anche per gli aspetti dello smaltimento e del riciclo. Il concetto di *green design* introduce quindi proprio l'attenzione del produttore verso il fine vita all'interno della filiera economica e produttiva.

Il progetto "FRELP – Full Recovery End-of-Life Photovoltaic" nasce nel 2012 in Italia con l'obiettivo di creare una linea di trattamento dei moduli fotovoltaici in silicio cristallino a fine vita. La collaborazione tra i partner SASIL s.r.l., Stazione Sperimentale del Vetro di Murano e il consorzio PV CYCLE portò alla pianificazione di un impianto e ad un brevetto apposito di macchinario per il distacco del vetro. Le previsioni di mercato effettuate in quegli anni si rivelarono però sovrastimate e il progetto si concluse a fine 2016 senza la realizzazione e messa in operazione dell'impianto.

La presente tesi è stata svolta in collaborazione con l'azienda SASIL s.r.l. a seguito di un mio personale interessamento alla tematica e nello specifico al progetto in questione.

L'obiettivo di questa trattazione è quello di inserire il progetto FRELP in un ambito più ampio di gestione di questi rifiuti elettrici, confrontandone le scelte progettuali e tecnologiche con quelle di altri progetti simili e materiale presente in letteratura scientifica. A partire da questa ricerca sono state proposte delle varianti alla linea di trattamento, in particolare con l'obiettivo principale di incrementare il grado di purezza del silicio metallico recuperabile dalle celle, per il momento stimato intorno al 95-98% (grado metallurgico). Per sondare le modifiche proposte, ho eseguito dei test di separazione manuale delle varie frazioni del sandwich (wafer, connessioni metalliche, EVA e back sheet) su un campione fornitomi dall'Azienda. Nello specifico si è cercato di diminuire l'inquinamento da polveri di vetro nella frazione granulometrica della cella a seguito di un distacco manuale. I campioni ottenuti sono stati oggetto di analisi chimica con la collaborazione di personale del DISAT del Politecnico di Torino e della Stazione Sperimentale del Vetro.

Una seconda parte della trattazione è consistita nell'elaborazione di un'analisi economica dell'investimento, considerando la realizzazione e operazione dei due impianti necessari per la linea di trattamento da 7000 ton/anno di moduli a fine vita. L'analisi ha riguardato sia il caso reale attuale di recupero di silicio di grado metallurgico (MG-Si) sia un caso ipotetico di silicio di grado solare (SG-Si), per il momento non ancora ottenuto sperimentalmente ma oggetto di investigazione da parte di numerosi ricercatori universitari e privati in tutto il mondo. Una secondo studio economico valuta la resa di un impianto operante al di sotto della capacità di 7000 ton/anno prevista dall'Azienda, con l'obiettivo di ottenere una valutazione di sensibilità di tale parametro, fortemente variabile in questi anni.

La terza e ultima parte è consistita nell'elaborazione di alcune previsioni del mercato italiano dei moduli PV in silicio cristallino a fine vita, da oggi fino al 2050. Per questo è stato elaborato un modello di calcolo basato sull'applicazione di una distribuzione di Weibull che includesse le statistiche di guasto, danneggiamento e malfunzionamento dei moduli. Lo studio è stato condotto su quattro scenari, considerando due distinti fattori di forma (*shape factor*) nella stima dei guasti e due scenari di installazione per il futuro, uno di tipo Business-as-Usual (BAU) e uno basato sulla Strategia Energetica Nazionale 2017 (SEN).

2. Premesse

2.1. RAEE – Rifiuti di Apparecchiature Elettroniche ed Elettriche

Nell'ambito della gestione dei rifiuti, si identifica con il termine RAEE¹ (Rifiuti di Apparecchiature Elettroniche ed Elettriche) tutto l'insieme di dispositivi elettrici ed elettronici a fine vita. Per tali apparecchiature la necessità di avvio a smaltimento può essere generata dal deterioramento dell'apparecchio nel corso della sua vita utile, dal danneggiamento o rottura, dalla riduzione delle prestazioni, dalla introduzione di una tecnologia più performante e economicamente vantaggiosa, oppure dall'obsolescenza dello stesso. Le continue scoperte in campo tecnologico e digitale e l'incredibile aumento del potere di acquisto della popolazione mondiale, sta incentivando i produttori a introdurre nel mercato sempre più avanzati e sofisticati prodotti; prendendo ad esempio il campo specifico della telefonia mobile, un nuovo dispositivo introdotto nel mercato rischia di essere superato tecnologicamente nel giro di pochi anni se non addirittura mesi. Di conseguenza, sono innumerevoli i dispositivi e le apparecchiature di cui si richiede lo smaltimento perché giudicati tecnologicamente obsolescenti anche se tuttora funzionanti e operativi.

Le dinamiche di mercato volte alla continua crescita delle vendite in alcuni casi hanno portato ad un volontario e pianificato abbassamento della qualità dei prodotti. Il concetto di obsolescenza programmata, o pianificata, ormai noto dagli inizi del secolo scorso, viene definita come il fenomeno per il quale un produttore di un bene tecnologico progetta il dispositivo limitando nel tempo la sua vita utile al fine di controllarne la domanda e incrementarne le vendite. Questo tipo di design si concretizza in tre differenti tipi di obsolescenza [1]:

- tecnica: la tecnologia stessa viene superata da una nuova;
- **psicologica**: attraverso strategie di pubblicità e marketing si induce il consumatore a percepire come superate alcune tecnologie spingendolo a comprarne di nuove;
- programmata: tramite manipolazioni dei software, innescando volontariamente malfunzionamenti o simulando guasti, si compromette il corretto funzionamento di un apparecchio per indurre il consumatore ad effettuare un nuovo acquisto.

L'AGCM, Autorità Garante della Concorrenza del Mercato, riporta numerose indagini su aziende private, soprattutto nel campo degli smartphones per il quale il mercato è molto ampio [2].

Un'altra causa dell'aumento della produzione di RAEE è di natura economica, spesso i costi di riparazione di una singola componente sono prossimi o addirittura superiori al prezzo di listino del dispositivo nuovo, e risulta pertanto più economico acquistarne un'ultima versione più aggiornata.

¹ WEEE, Waste of Electric and Electronic Equipment.

Queste ragioni, abbinate al continuo aumento di utenti nei Paesi in via di sviluppo e al veloce cambio di abitudini ed esigenze della società e dei cittadini, determinano una crescita costante nella produzione globale di RAEE [3]. Nella **Figura** 1 si può osservare una stima fatta fino al 2021 dove evidenzia un aumento approssimativo di 10 milioni di tonnellate di RAEE ogni 6/7 anni a partire dall'anno 2014.

Delle 44,7 milioni di tonnellate di RAEE prodotte nel 2016:

- il 20 % risulta raccolto e propriamente riciclato, con grande contributo dei Paesi più sviluppati;
- il 4 % è stato smaltito in discariche o inceneritori;
- del restante 76% non se ne conosce la destinazione.

Sempre nello stesso anno, solamente nel continente asiatico sono state prodotte circa 18,2 Mt, con solo il 15% di raccolta e riciclo.





Vi è una grande differenza tra i Paesi sviluppati e quelli in via di sviluppo. I primi tendono a produrre meno rifiuti in termini assoluti ma con quote pro capite di gran lunga più elevate (nel 2016 in media 19,6 kg/ab contro 0,6 kg/ab) e i loro tassi di raccolta e riciclo sono in compenso più alti rispetto ai secondi (nel 2016 intorno al 35% per l'Europa contro il 15% dell'Asia e lo 0% dell'Africa) [3].

2.2. Legislazione di riferimento per la gestione dei RAEE

Le politiche dei rifiuti e il sistema legislativo di ogni singolo Stato sono i fattori che più influenzano questo genere di statistiche. Essendo di competenza nazionale, è fondamentale che ognuno di essi implementi la propria legislazione aggiornandola coerentemente con lo sviluppo tecnologico, del mercato e della tecnica gestionale, in modo tale da aumentare le quote di RAEE recuperate e riciclate. La politica ha il compito di favorire le pratiche di raccolta e trattamento incentivando le aziende a sviluppare modelli finanziari che rendano sostenibile e vantaggioso il recupero delle materie prime. È

importante, inoltre, promuovere lo sviluppo di una coscienza sociale relativa ai problemi ambientali derivati dalla mala gestione dei rifiuti - elettronici e non - che negli ultimi anni emerge sempre più evidente, con gravissime ripercussioni soprattutto nei Paesi in via di sviluppo dove spesso essa è inesistente, o comunque insufficiente e inadeguata.

2.3. Legislazione RAEE nell'Unione Europea e in Italia

La legislazione dell'Unione Europea in ambito ambientale è fra le più avanzate al mondo ed è un riferimento per molti Paesi extracomunitari; questa, prendendo spunto dalle *best practices* nazionali, elabora strategie comuni sotto forma di direttive discusse e votate dal Parlamento e dal Consiglio Europeo, le quali a loro volta vengono recepite all'interno della propria legislazione. In Italia un cambiamento drastico e innovativo in merito alle disposizioni ambientali risale al 1997 col D.lgs. 22/1997 (più noto come "Decreto Ronchi") con il quale il Paese recepì le direttive comunitarie in ambito imballaggi, rifiuti speciali e pericolosi². A seguito delle moltissime integrazioni e modifiche, nel 2006 è stato realizzato il Testo Unico Ambientale (Decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152) che raggruppa sotto un unico "pacchetto" normativo buona parte delle disposizioni ambientali.

In particolare, il decreto si suddivide in queste sei principali aree tematiche [4]:

- le procedure per la Valutazione Ambientale Strategica (VAS), la Valutazione di Impatto Ambientale (VIA) e l'Autorizzazione Ambientale Integrata (AIA-IPPC);
- la difesa del suolo e la lotta alla desertificazione;
- tutela delle acque e gestione delle risorse idriche;
- gestione dei rifiuti e bonifica dei suoli inquinati;
- tutela dell'aria e delle emissioni in atmosfera;
- tutela risarcitoria contro i danni in ambiente.

Un importante passo in avanti è stato fatto dalla direttiva 2004/35/CE che ha sancito le norme basate sul principio di "*chi inquina paga*". Tale principio introduce un concetto di responsabilità ambientale che oggi potrebbe sembrare scontato, prevedendo che i costi dei danni causati all'ambiente debbano essere sostenuti dai soggetti responsabili e non dalla collettività [5]. Questo principio è più volte ripreso nel Testo Unico, in particolar modo nella parte IV che fa riferimento alla gestione dei rifiuti, degli imballaggi e della bonifica dei siti inquinati.

Una delle più significative integrazioni al Testo Unico è stata apportata dal D.lgs. n.205 del 2010 che, recependo la **direttiva europea 2008/98/CE**, introduce i seguenti concetti: [6]

• **Responsabilità Estesa del Produttore (EPR):** l'art. 8 della direttiva introduce questa nuova strategia volta a includere le responsabilità ambientali della realizzazione di un bene di consumo a carico del produttore in base all'impatto che tale prodotto genera nell'intero ciclo di vita

² Direttive 91/156/CEE, 91/689/CEE, 94/62/CE.

(approccio *from cradle to grave*). Includendo questo costo nel prezzo di vendita del prodotto, si incentiva il produttore a ridurre il costo ambientale in fase di progettazione, ad esempio aumentando la vita utile e facilitando la gestione del recupero e riciclo. In Italia questo principio è recepito nell'articolo 178-bis del D.lgs 152/06.³

Gerarchia dei rifiuti: con l'art.4 si impone un ordine di priorità in materia di prevenzione e gestione dei rifiuti in funzione del miglior risultato ambientale complessivo. Si segue quindi una scala di priorità che parte dalla prevenzione nella generazione del rifiuto, dal suo riutilizzo, dal suo riciclaggio attraverso il recupero dei materiali, dalla valorizzazione energetica dovuta all'incenerimento e, infine, allo smaltimento in discarica. la gerarchia è recepita nell'articolo 179 del D.lgs. 152/06.



Figura 2: piramide dei rifiuti. Copyright: nec-eco.com

Un'importante innovazione nella gestione dei rifiuti è rappresentata dall'**Economia Circolare**. Il 2 dicembre 2015 la Commissione Europea emanò il pacchetto sulla "Circular Economy" il quale introduce un nuovo modello economico in sostituzione all'affermato modello lineare di tipo "*sfruttoutilizzo-scarto*". Le misure adottate da questo pacchetto sono molteplici e diversificate, tuttavia partono imprescindibilmente dall'analisi dell'intero ciclo di vita di un prodotto e dell'impatto che esso ha sull'ambiente in tutte le sue fasi. Partendo dallo sfruttamento delle risorse e delle materie prime, l'analisi prosegue verso le modalità di progettazione e realizzazione del bene per poi passare alle modalità di utilizzo e, in fine, alle tecniche e tecnologie per la raccolta e la gestione del rifiuto.

³ modificato attraverso l'art.3 del Decreto Legislativo 205 del 3 dicembre 2010.



Figura 3: schema semplificato economica circolare. Copyright: euroinnovazione.eu

Un altro importante aspetto da tenere in considerazione è quello della codificazione. La decisione 2014/955/UE aggiorna il sistema di elencazione dei rifiuti disponendo le norme per la codificazione (denominata CER) in funzione della tipologia di rifiuto e della sua pericolosità. Il sistema si basa su 20 categorie principali in funzione dell'origine (agricoltura, raffinazione del petrolio, urbana, ...) o della natura (oli esausti, solventi chimici, ...). Il codice CER specifico del rifiuto è composto in totale da 6 cifre e ne permette l'identificazione univoca. Nello specifico, le prime due indicano la categoria o l'attività che ha generato il rifiuto, la seconda coppia indica il processo produttivo e l'ultima il singolo specifico rifiuto. La pericolosità è segnalata dalla presenza di un asterisco '*' posto alla fine del codice.

La direttiva europea 2012/19/EU è specifica per la gestione dei RAEE e aggiorna la direttiva originale 2002/96/EC. I produttori di AEE (Apparecchiature Elettroniche ed Elettriche) sono obbligati a conseguire gli obiettivi minimi di recupero e riciclo, scegliendo tra un sistema di gestione individuale o collettivo. In caso di sistema individuale, il produttore di AEE può sviluppare un proprio sistema di trattamento autonomo all'interno del territorio nazionale riconosciuto e approvato dal MATTM⁴. L'alternativa prevede un sistema di tipo consortile, invece obbligatorio per i raccoglitori, i trasportatori, i riciclatori e i recuperatori. Questi, infatti, devono predisporre il ritiro delle apparecchiature in dismissione aderendo a consorzi approvati e autorizzati dal MATTM. Per entrambe le opzioni, le aziende devono essere in possesso delle certificazioni ISO 9001, ISO 14001, EMAS o equivalente [7]. La direttiva fornisce inoltre differenti classificazioni dei RAEE:

- temporale: RAEE storici e nuovi (con il 13 agosto 2005 come data limite dell'immissione nel mercato);
- di origine: domestica o professionale.

⁴ Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare.

Per chiarire gli obiettivi della direttiva è importante fare una premessa per quanto riguarda la terminologia: per "*raccolta*" si intende la differenziazione del tipo di rifiuto, per "*recupero*" si intende un processo fisico di separazione di uno o più frazioni dello stesso, mentre per "*riciclo*" si intende la preparazione al trattamento finale e riuso [8]. L'articolo 7 riporta i seguenti obiettivi di raccolta dei RAEE [7]:

- fino al 31 dicembre 2015 un tasso medio annuale di raccolta differenziata di 4 kg/abitante;
- dall° gennaio 2016 un tasso minimo annuo del 45% in peso dei AEE immessi nel mercato del Paese specifico nei 3 anni precedenti;
- dall^o gennaio 2019 il tasso minimo annuo sale al 65%, o in alternativa all'85% in peso dei RAEE di tale Stato membro.

Nella **Tabella 1** sono riassunti gli obiettivi di raccolta, recupero e riciclo aggiornati dalla direttiva 2012/19/EU.

	Obiettivi raccolta annuali	<i>Obiettivi annuali</i> recupero e riciclo
Direttiva 2002/96/EC	4 kg/abitante	75% recupero, 65% riciclo
Direttiva 2012/19/EU (fino al 2016)	4 kg/abitante	75% recupero, 65% riciclo con incremento del 5% dopo 3 anni
Direttiva 2012/19/EU (dal 2016 al fine 2018)	45% in peso di tutti gli AEE immessi nel mercato	80% recupero, 70% preparato per riuso e riciclo
Direttiva 2012/19/EU (dal 2019)	65% in peso di tutti gli AEE immessi nel mercato o 85% dei RAEE generati	85% recupero, 75% preparato per riuso e riciclo

Tabella 1: riassunto degli obiettivi di raccolta, recupero e riciclo imposte dalle direttive RAEE [8]

In Italia la direttiva 2012/19/EU è recepita dal decreto legislativo 14 marzo 2014 n. 49 il quale aggiorna completamente il decreto legislativo n. 151/2005 che disciplina la gestione dei RAEE.

3. Tecnologia fotovoltaica

La regolamentazione della gestione di un residuo dipende dalla sua classificazione in base alla composizione e, eventualmente, alla presenza di materiali o componenti considerati pericolosi. A seconda dei risultati dei test di caratterizzazione, si individuano i possibili trattamenti ammessi e quelli eventualmente non attuabili [8].

In questa trattazione si entrerà esclusivamente nel merito della tecnologia fotovoltaica basata sul silicio cristallino (mono e poli), in quanto più diffusa nel mercato e l'unica interessata dal progetto "FRELP – Full Recovery End-of-Life Photovoltaic" (da ora in poi indicato semplicemente come FRELP) promosso dall'azienda SASIL s.r.l. di Brusnengo, Biella. In questo capitolo verrà quindi fornita una panoramica generale sulle tecnologie fotovoltaiche, le caratteristiche principali e la loro diffusione, con particolare riguardo per quella a base di silicio cristallino.

3.1. Effetto fotovoltaico e fotoelettrico

La tecnologia fotovoltaica basa il suo funzionamento sull'effetto fotovoltaico che consiste nella generazione di una differenza di potenziale alle estremità di un materiale semiconduttore esposto alla radiazione elettromagnetica. L'effetto fotovoltaico si basa sull'effetto fotoelettrico, fenomeno fisico che consiste nell'emissione di elettroni da parte di una superficie colpita da radiazione elettromagnetica. In un metallo, un fotone provvisto di energia sufficiente che collide su un elettrone di un atomo, gli permette di passare dalla banda di valenza alla banda di conduzione, tipicamente di potenziale maggiore. L'energia minima necessaria per effettuare il passaggio alla banda di conduzione dipende dalle caratteristiche del materiale specifico. Considerando l'energia quantizzata del fotone (E_{fotone}), per ogni materiale vi è un valore limite di lunghezza d'onda (λ_{gap}) oltre il quale l'energia di tale fotone non è sufficiente a eccitare l'elettrone. Questa condizione, combinata con la *relazione di Planck*, risulta essere:

$$E_{fotone} \ge E_{gap} = h * \frac{c}{\lambda_{gap}}$$

L'effetto fotoelettrico può essere meglio spiegato suddividendolo in tre fasi [9]:

 Generazione dei portatori di carica in seguito all'assorbimento del fotone con energia superiore all'*energy gap*, definita come differenza tra l'energia di conduzione e quella di valenza.

$$E_{gap} = E_{conduzione} - E_{valenza}$$

Si vengono così a creare due portatori di carica, ovvero una coppia elettrone-lacuna, caratterizzati da una propria energia di tipo chimico.

- 2- Separazione dei portatori di carica, i quali percorrono in direzioni opposte il metallo grazie a un fenomeno di diffusione tra membrane semipermeabili (che in una cella fotovoltaica sono rappresentate da una giunzione di tipo *p-n*). In assenza di membrane semipermeabili, la coppia elettrone-lacuna si ricombina disperdendo l'energia chimica attraverso l'emissione di un nuovo fotone (*ricombinazione radiativa*) o trasferendo energia ad un altro elettrone o lacuna (*ricombinazione non radiativa*);
- 3- Accumulo dei portatori di carica agli estremi della cella e creazione di una differenza di potenziale. In questo modo l'energia chimica della coppia elettrone-lacuna è finalmente convertita in energia elettrica e può essere sfruttata in un circuito esterno.

Le due facce di una cella fotovoltaica presentano quindi una differenza di potenziale, funzionando di fatto come un diodo con giunzione p-n. Nelle celle in silicio cristallino, tale condizione viene di solito ottenuta tramite un drogaggio del cristallo con atomi di boro (lato ombreggiato di tipo p) e fosforo (lato esposto alla luce, di tipo n) [9].

In una cella fotovoltaica, quindi, l'energia solare del fotone viene direttamente convertita in energia elettrica senza ulteriori passaggi intermedi, come in gran parte delle altre tecnologie di conversione, quali ad esempio le centrali termoelettriche, nucleari o le turbine eoliche. Riducendo il numero di conversioni da una tipologia di energia all'altra, si riducono le dispersioni e si massimizza il rendimento [9].



Figura 4: schema grafico delle principali tecnologie di conversione dell'energia [9]. Copyright: Delft University of Technology

3.2. Tipologie di celle fotovoltaiche

Le tipologie di celle fotovoltaiche possono essere divise nelle seguenti 3 generazioni [10]:

- 1- <u>Prima generazione</u>: wafer sottili in silicio cristallino (talvolta abbreviato come c-Si). Sono le tipologie più semplici e diffuse sul mercato. Si dividono in silicio mono cristallino (m-Si), poli cristallino (p-Si, chiamato anche multi cristallino m-Si) e *ribbon sheet* (caratterizzato da un processo produttivo differente);
- 2- <u>Seconda generazione</u>: film sottili di silicio amorfo (a-Si), multi-giunzione silicio amorfo e cristallino (a-Si-µc Si), Cadmio-Tellurio (CdTe) e Diselenurio-Indio-Rame (CIS), Diselenurio- Indio-Rame-Gallio (CIGS);
- 3- <u>Terza generazione</u>: basati su doppia o tripla giunzione o nanotecnologie. Possono essere a concentrazione (CPV), organici, film sottili avanzati e altre tecnologie emergenti.

Tecnologia	Efficienza commerciale	Efficienza di laboratorio	Record [11]
m-Si	13-19	25	26.7
p-Si	11-18	20.4	22.3
CIGS/CIS	7-12.7	20.3	21.7
a-Si - μc Si	7-9.8	11.9-13.2	-
a-Si	4-8	10.4	-
CdTe	6-10.9 [12]	-	21.0
CPV multi-giunzione	25	25-30	46.0

In Tabella 2 sono riportati i rendimenti rilevati su scala commerciale e di laboratorio.

 Tabella 2: efficienze (in %) delle principali tecnologie fotovoltaiche. Fonte dati: [10]

Negli ultimi 10 anni, l'efficienza media commerciale dei moduli in silicio cristallino è passata dal 12% al 17%, mentre per i moduli commerciali in CdTe è salita dal 9% al 16% [11].

3.3. Processo di produzione di un modulo in c-Si

Sebbene il processo produttivo di un modulo fotovoltaico in silicio cristallino dipenda dal tipo di cristallo impiegato e i dettagli cambino a seconda del produttore, esistono varianti di un processo standard di cui in **Figura 5** viene proposto un riassunto semplificato.



Figura 5: illustrazione del processo di produzione di wafer di m-Si [9]. Copyright: Delft University of Technology

Di seguito vengono riassunti brevemente i principali passaggi:

 Ottenimento MG-Si: attraverso una riduzione endotermica del quarzo si ottiene il silicio metallico di grado metallurgico (abbreviato MG-Si, circa 98-99% di purezza). Questo passaggio avviene in un crogiolo di grafite in cui, attraverso un arco elettrico la quarzite (SiO₂), viene portata alla temperatura di 1900°C e mescolata con una fonte di carbonio. La reazione è particolarmente complessa ma può essere semplificata nel seguente modo:

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$$

2. **Processo Siemens**: la polvere di MG-Si viene introdotta in un reattore e mescolata ad acido cloridrico (HCl) in fase gas ad alta temperatura e in presenza di appositi catalizzatori, producendo idrogeno e triclorosilano:

$$Si_{(s)} + 3 HCl_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + HSiCl_{3(g)} + calore$$

Quest'ultimo viene raffreddato, liquefatto e distillato, separandolo così dall'idrogeno e dalle impurità sfruttando i punti di ebollizione maggiori o inferiori. Il triclorosilano viene quindi introdotto in un ulteriore reattore, denominato Siemens dal nome del processo, in cui avviene la fase di deposizione chimica di vapore (*Chemical Vapour Deposition, CVD*) ad una temperatura tra i 1100°C e i 1200°C [9, 13]. I vapori di triclorosilano e idrogeno ad alta temperatura innescano una reazione inversa alla precedente nella quale il silicio solido si deposita su un nucleo centrale di polysilicon (silicio metallico con purezza del 99.9999% o maggiore, anche denominato di grado solare, SG-Si). Tale barra di silicio, con la tipica forma a U rovesciata, cresce così di diametro nel corso del processo. La reazione di accrescimento è così riassumibile [14]:

$$SiHCl_{3(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow 2Si_{(s)} + 6HCl_{(g)}$$

L'acido cloridrico prodotto insieme all'idrogeno e al triclorosilano che non hanno reagito vengono recuperati e reimpiegati nel processo [9]. Il processo Siemens consuma molta energia, stimata intorno a 200 kWhe/kg di polysilicon prodotto [15].

Un'alternativa con un minor costo energetico è rappresentata dal processo *Siemens modificato*, nel quale il silano (SiH₄) e l'idrogeno in fase gassosa reagiscono alla temperatura di 800°C [16] o 700°C [17], riducendo drasticamente la domanda di calore. Altre varianti di questo processo riportano temperature tra gli 850°C e i 1050°C [9].

Dal processo si ottengono granuli di polysilicon e vapori di idrogeno e cloro che vengono recuperati e reimpiegati nel processo.

Un'alternativa al processo Siemens è il reattore a letto fluidizzato (*fluidized bed reactor*), caratterizzato da temperature di esercizio minori e costi energetici più bassi [18].

- 3. Per ottenere il lingotto di silicio monocristallino o policristallino si riportano le seguenti alternative:
 - a. Processo Czochralski (per il m-Si): inventato dallo scienziato polacco nel 1916, permette di ottenere un lingotto di silicio composto da un unico reticolo cristallino. Il silicio ad alta purezza viene portato alla temperatura di fusione, intorno ai 1500°C. Un seme (*seed*) di cristallo viene messo in contatto con la superficie del silicio fluido, alzato e ruotato molto lentamente. L'elevato calore fornito e la lentezza del processo permettono al seme di cristallo di legarsi agli atomi di silicio secondo la struttura cristallina. Il risultato è un lingotto cilindrico con diametro fino a 200 o 300 mm e lunghezza fino a 2 m. Attraverso l'aggiunta di boro o fosforo si ottiene il drogaggio del silicio, rispettivamente di tipo p e n. Pur mantenendo un'atmosfera inerte nel corso di tutto il processo, non è possibile ridurre le impurità di ossigeno e carbonio sotto una certa soglia [9].
 - b. Processo Float Zone (per il m-Si): il materiale di partenza è la barra di silicio policristallino derivato dal processo Siemens. Il processo consiste nel liquefare l'estremità superiore della barra con una sorgente di onde radio mettendola in contatto con un seme di cristallo. Anche in questo caso il processo è lento e gli atomi di silicio

si dispongono seguendo la struttura cristallina di riferimento. Una volta che la sorgente di onde radio ha raggiunto l'estremità inferiore della barra, si ottiene un lingotto cilindrico di massimo 150 mm ma con una densità di impurità inferiore al processo Czochralski. Anche in questo caso l'atmosfera deve essere inerte (principalmente argon) e si può intervenire drogando il silicio aggiungendo gas quali diborano (B_2H_6) e fosfina (PH₃) [9].

- c. Block Casting (per il p-Si): per ottenere il lingotto di silicio policristallino, il *polysilicon* viene inserito in un crogiolo di grafite dove viene fuso con un arco elettrico. Attraverso un processo di raffreddamento graduale e controllato si ottiene una cristallizzazione direzionale in senso verticale. I lingotti ottenuti hanno la forma di un parallelepipedo di circa 70 x 70 x 25 cm [9] o 150 x 150 x 60 cm per un peso totale di 240 kg [14]. Questi vengono poi tagliati in lingotti a base quadrata di lato 15.6 cm [15].
- 4. Produzione della cella fotovoltaica: è suddivisa nei seguenti passaggi:
 - a. Sawing (taglio): il lingotto viene tagliato con delle seghe multi-filo diamantato (Multi-Wire Saw technology, MWS [14]) ottenendo delle lamine, denominate wafer, con spessore tra 0.1 e 0.3 mm [9, 12]. Vengono solitamente impiegati lubrificanti o glicole polietilenico (PEG) con aggiunte di carburo di silicio (SiC) o diamante per aumentare l'effetto abrasivo, con percentuali variabili a seconda della densità e viscosità necessari [14]. Il taglio può provocare danneggiamenti alla superficie del wafer, anche se il maggiore inconveniente di questa fase è la perdita di materia che dipende dalle dimensioni delle seghe e dalla qualità del taglio. Questo tipo di perdite (denominate kerf losses) sono stimate intorno a 0.150-200 mm [9] o 0.250 mm [14] a taglio, con una perdita in massa di polysilicon stimata intorno al 30% [14], 40% [19] o 50% [20]. La massa perduta, ancora caratterizzata da un elevatissimo grado di purezza, può essere recuperata attraverso processi alternativi e reintrodotta nel ciclo [14].
 - *b. Etching*: i wafer vengono inseriti in un bagno di solventi chimici che rimuove i danni superficiali e ripulisce il cristallo da impurità create dal taglio [12].
 - c. Doping: il drogaggio di tipo p (di solito a base di boro) viene effettuato già durante la fase 3. Si provvede quindi a completare la giunzione p-n creando lo strato emettitore di tipo n sulla superficie superiore. Il wafer viene inserito in una fornace a circa 850°C in ambiente ricco di fosfina (PH₃) allo stato gassoso, la quale reagisce diffondendosi nel mezzo solido seguendo la legge di Fick, secondo la quale il flusso di particelle nel mezzo è proporzionale al gradiente di concentrazione e ad una costante D che dipende dalla geometria e temperatura:

$$J(x) = -D\frac{dn}{dx}$$

Lo strato emittente di tipo n ha valori dell'ordine di 1µm, circa una centesima parte dell'intero spessore del wafer.

Per ridurre invece le perdite per ricombinazioni dei portatori di carica, si può aggiungere un drogaggio pesante di tipo p alla superficie inferiore del wafer. L'interfaccia tra lo strato p e questo nuovo strato, denominato p^+ , si comporta come una giunzione p-n, creando un campo elettrico che aiuta a bloccare il fenomeno di diffusione di una piccola parte di elettroni che passerebbero dallo strato p alla superficie inferiore del wafer.



Figura 6: effetto del campo elettrico delle due giunzioni p-n e p-p⁺ nella distribuzione del potenziale. In rosso sono rappresentati gli elettroni e in bianco le lacune [9] (Copyright: Delft University of Technology)

d. Screen Printing: siccome la giunzione di tipo n non conduce abbastanza la corrente, è necessario aggiungere alcuni elettrodi nel metallo - di solito di alluminio o leghe alluminio-argento [9, 12], o a base di argento, rame e stagno [21] - in grado di raccogliere gli elettroni in arrivo dallo strato p. Aggiungendo però alcuni metalli sulla superficie superiore dello strato emittore n, si riduce anche la superficie del semiconduttore esposta alla luce (perdite per ombreggiamento). Numerosi studi di ottimizzazione vengono svolti in fase di progettazione per individuare la tessitura ottimale dei connettori che massimizzi la corrente generata [9]. Le sottili linee che compongono la trama conduttrice vengono denominate *fingers* e *busbars* tra loro perpendicolari (vedere Figura 7). Sopra questi ultimi vengono saldati a stagno alcuni connettori metallici più spessi denominati *ribbons*, principalmente in alluminio e rame [22], con lo scopo di raccogliere il flusso di elettroni in arrivo dai *fingers*. Sulla parte inferiore, invece, si aggiunge una sottile placca in alluminio a coprire l'intera facciata [21].



Figura 7: schema incrociato dei fingers e busbars. Copyright: ecn.nl

e. Coating: tra le perdite di tipo ottico, oltre a quelle per ombreggiamento dovute ai connettori metallici, vi sono quelle per riflessione, assorbimento parassita e trasmissione. Per aumentare la radiazione assorbita dal semiconduttore e aumentare l'efficienza, viene stampata una copertura antiriflesso (Anti Reflection Coating, ARC) sulla superficie frontale del wafer [9, 12]. Per queste applicazioni possono essere impiegati SiO, SiO₂, Si₃N₄ e Al₂O₃ [21]. Vi sono due approcci differenti alla base delle tipologie di ARC utilizzate.

Il primo si basa sul principio di Rayleigh e sull'indice di rifrazione dell'interfaccia ARC-Si, sul quale influisce positivamente anche l'aggiunta della copertura in vetro. Un esempio di materiali ARC molto diffusi è l'ossido e il nitrito di silicio (SiO₂ e Si₃N₄) che svolgono anche l'importante ruolo di passivatori chimici (*chemical passivation*) per lo strato *n*. Lo spessore dello strato di coating è dell'ordine di 60 nm [9]. Come si può vedere in **Figura 8**, con l'aggiunta della copertura antiriflesso il cristallo di silicio passa da una colorazione tipicamente argentata a una tonalità più scura, quindi meno riflettente.



Figura 8: differenza tra p-Si senza ARC (a) e con uno strato di copertura antiriflesso in nitrito di silicio (b) [9]. Copyright: Delft University of Technology

Il secondo approccio, invece, si basa sulla creazione sulla superficie di una struttura a piramidi invertite con dimensioni dell'ordine della nano-scala. I raggi incidenti vengono così riflessi dalle superfici inclinate rimanendo però sempre all'interno della cella.



Figura 9: struttura a piramidi invertite in una cella solare di tipo PERL [9]. Copyright: Delft University of Technology

- *f. Checking*: la cella completata viene sottoposta a test per verificarne il corretto assemblaggio e misurarne le prestazioni [12]. La qualità della superficie della cella e le connessioni elettriche metallo-silicio, in particolare, devono essere collaudate. Un assemblaggio non ottimale infatti può dar luogo a grandi perdite per ricombinazione dei portatori di carica e di contatto, riducendo inoltre la tensione a vuoto (V_{oc}) e la corrente passante ai conduttori [9].
- 5. Creazione del sandwich: le celle vengono disposte su un piano e collegate tra di loro a formare le stringhe del modulo tramite saldature di connessioni di *ribbon* in argento [9] o alluminio e rame [23]. Per mantenere lo stesso orientamento della corrente, la superficie superiore di una cella deve essere collegata a quella inferiore della cella adiacente. I risultati dei test condotti su di esse [23] suggeriscono la presenza di saldature a stagno tra i connettori delle celle. Queste vengono quindi incapsulate tra due strati polimerici trasparenti e adesivi. Statisticamente il materiale più utilizzato è l'etilen-vinil-acetato (EVA) dello spessore di 300-500 μm [24], che ha lo scopo di mantenere salda la struttura e fornire una prima protezione fisica alle componenti durante le operazioni. Questo insieme di strati incapsulati e compattati tra loro viene definito "sandwich".
- 6. Assemblaggio del modulo: sul lato frontale del sandwich viene montata una lasta di vetro (che a seconda della qualità del modulo può avere caratteristiche differenti) di uno spessore di 1-3 mm, e su quello posteriore viene aggiunto un ulteriore strato di 200-500 μm [24] di materiale polimerico (*back sheet*) con funzione di ulteriore isolante elettrico, protezione dall'umidità e resistenza meccanica [24]. Il back sheet spesso consiste in un insieme multistrato composto principalmente di PE, EVA, PET, PVF o Tedlar [9, 24, 25] a seconda del produttore, tipicamente rigido e resistente all'usura. Il tutto viene infine pressato e scaldato in modo tale da permettere alle termoplastiche di aderire tra loro aumentando il grado di reticolazione attraverso la formazione di doppi legami tra le catene polimeriche [20, 26] e garantendo, così, l'isolamento completo delle componenti interne. Le estremità vengono purificate e viene aggiunto un telaio (*frame*) in alluminio a protezione della struttura. Sul back sheet viene installata la scatola di PVC (*junction box*) attraverso la quale è possibile accedere agli estremi del circuito e a eventuali

diodi di bypass in essa contenuti. Da questa escono infine la coppia di cavi positivo e negativo tramite i quali si effettuano i collegamenti tra i vari dispositivi.

3.4 Composizione di un modulo fotovoltaico in c-Si

La composizione di un modulo fotovoltaico può variare notevolmente a seconda della tecnologia specifica.



Figura 10: rappresentazione semplificata degli strati di un modulo in c-Si. Copyright © 2018 DuPont

Sintetizzando quanto presentato nel precedente paragrafo, nel caso del silicio cristallino la struttura finale consiste in un insieme di lamine di silicio di grado solare (wafer) dello spessore medio tra i 100 e i 300 nm [9], affiancate l'una all'altra sul piano del pannello e collegate tra di loro da connessioni elettriche in alluminio e/o argento consistenti in una maglia di filamenti nella parte superiore (denominati *busbars*, *ribbon* e *fingers*) e una placca di alluminio nella parte inferiore. Sopra il wafer, per via del suo alto coefficiente di riflessione (variabile tra 30 e 55% per lo spettro del visibile [21]) è posto un sottile strato antiriflesso (ARC) di circa 60 nm, di solito composto da nitrito di silicio [9]. L'insieme di wafer, ARC e collegamenti metallici è tenuto insieme e protetto da un doppio strato di incapsulante plastico, nella maggior parte dei casi consistente in etilen-vinil-acetato (EVA) [9, 27, 25, 21, 22] (non sono stati trovati in letteratura scientifica altri esempi di incapsulanti).

La parte superiore del pannello è coperta da uno strato di circa 1-3 mm di vetro (nella maggior parte dei casi temprato) il quale aderisce allo strato incapsulante tramite un processo termico e meccanico [9] e protegge le celle da sollecitazioni meccaniche (pioggia, grandine, colpi, ...) e infiltrazioni di umidità. La tempra del vetro [21] garantisce una resistenza meccanica maggiore rispetto a un vetro non trattato di tipo *float*, anche se lo stato di tensione interno del reticolo determina l'immediata propagazione delle cricche al suo interno. Nell'ambito del fotovoltaico questa proprietà comporta che spesso, a partire da urti o colpi localizzati, si verifichi la rottura completa del vetro in piccoli frammenti del diametro di pochi millimetri, i quali rimangono incollati allo strato incapsulante del pannello e ne compromettono inevitabilmente il funzionamento. Sullo strato inferiore del sandwich viene posto invece uno strato protettivo (back sheet), di solito composto da un mix di plastiche quali EVA, PET, PVF, Tedlar [25, 24, 23] o PVC [27]. Sul back sheet viene posta una scatola in PVC (*junction box*) contenente i diodi e i terminali del circuito elettrico interno dal quale fuoriescono i cavi connettori utilizzati poi per collegare il pannello al circuito del sistema durante la fase di operazione. Un telaio in alluminio (*frame*) incapsula la struttura lungo i bordi esterni proteggendo l'insieme e facilitandone la manovrabilità in fase di trasporto e installazione.

In **Figura 10** e **Figura 11** si riportano due rappresentazioni semplificate del profilo di un modulo in c-Si.



Figura 11: insieme degli strati trasversali di un modulo PV [21] © 2012 Elsevier Ltd

3.5 Considerazioni energetiche e ambientali

Considerando gli obiettivi globali per ridurre le emissioni di CO₂, è importante analizzare il consumo di risorse, materiali ed energia nell'intero corso di vita di un singolo pannello. La metodologia *Life Cycle Assessment* (LCA) permette di valutare l'effettiva sostenibilità di un processo e di mettere a confronto i costi ambientali di due o più processi o prodotti. Questo metodo è stato molto utilizzato per confrontare le differenti tecnologie di produzione di energia, come ad esempio quella solare, eolica, nucleare o termoelettrica [12]. La metodologia fotovoltaica sia considerata una delle fonti di energia più pulite e sostenibili, negli ultimi anni sono stati condotti numerosi studi per analizzare i costi energetici e ambientali della fase di produzione, esercizio e smaltimento di un modulo e delle componenti necessarie al suo funzionamento. L'utilizzo della metodologia LCA e di opportune basi di dati permette di valutare gli impatti con una visione d'insieme e del particolare, permettendo di

individuare le fasi dei processi più onerosi da un punto di vista energetico e di indirizzare eventuali miglioramenti nella progettazione.

La tecnologia fotovoltaica è in continua evoluzione e i risultati di queste tipologie di studi possono variare notevolmente in funzione dell'anno, del Paese, del sistema di controllo considerato e delle ipotesi fatte. È pertanto fondamentale conoscere le specificità di ogni studio per saperne valutare adeguatamente le conclusioni. Sono numerosi gli esempi di studi LCA condotti su impianti fotovoltaici reperibili in letteratura scientifica, ad esempio [29] [12] [30] [31].

Nell'ambito della sostenibilità del fotovoltaico, alcuni indicatori sono particolarmente utili per confrontare più tecnologie. Nell'ambito delle emissioni di gas a effetto serra, un indicatore importante è il *GHG⁵ emission rate* (g CO₂ eq / kWhe) [12], calcolato come la quantità di CO₂ equivalente immessa in atmosfera nel corso di tutta la vita di un sistema PV (quindi dalla produzione allo smaltimento e riciclo) diviso per la quantità totale di energia elettrica che tale sistema produce nella sua fase di operazione [12]. È importante notare che per 'sistema PV' si includono, oltre ai moduli fotovoltaici, anche tutte le restanti apparecchiature necessarie al funzionamento dell'impianto (denominato BOS, "Balance of System"), quali inverter, cavi, struttura portante, eventuali inseguitori solari, ecc...:

$$GHG_{e-rate} = \frac{GHG_{totali}}{E_{LCA}} = \frac{GHG_{PV} + GHG_{BOS}}{E_{LCA}}$$
1

Un altro importante indicatore è l'*Energy Payback Time (EPBT)* definito come gli anni necessari al sistema PV operante per produrre la quantità di energia primaria equivalente usata nell'intero corso di vita dell'impianto. Anche in questo caso, quindi, si includono le fasi di produzione, assemblaggio, trasporto, installazione, operazione, manutenzione, smantellamento e riciclo [12]. La formula finale è:

$$EPBT = \frac{E_{input} + E_{BOS}}{E_{output}}$$
 2

dove E_{input} è l'energia primaria necessaria in tutta la vita dei pannelli fotovoltaici, E_{BOS} è quella necessaria per la vita utile delle restanti componenti necessarie e, infine, E_{output} è quella risparmiata in un anno grazie alla produzione di energia elettrica del sistema fotovoltaico.

Facendo l'analogia con il Payback Time di un investimento economico, l'EPBT può essere considerato come il tempo di ritorno di un investimento energetico.

Di seguito verranno riportate le conclusioni di uno studio del 2012 condotto da Peng et al. dell'Università Politecnica di Hong Kong che raccoglie le principali conclusioni di analisi LCA in ambito fotovoltaico [12].

Analizzando studi effettuati sulle cinque maggiori tecnologie PV (m-Si, p-Si, a-Si, CdTe e terza generazione), gli autori riportano che:

• il CdTe presenta mediamente le migliori prestazioni ambientali sia in termini di EPBT sia di emissioni GHG per via della bassa domanda di energia in fase di produzione e alla relativamente alta efficienza di conversione (vedere Figura 12);

⁵ Gas ad effetto serra, dall'inglese Green House Gases.

- il m-Si risulta essere il peggiore per questi parametri a causa dell'alta intensità energetica richiesta per la produzione;
- lo stato dell'arte degli studi LCA fino ad ora condotti dimostrano che la tecnologia PV è sostenibile da un punto di vista energetico e ambientale, ed inoltre presenta ancora grandi margini di miglioramento, in particolare per i prototipi di terza generazione.



Figura 12: riassunto dell'EPBT ed emissioni GHG per le varie tecnologie fotovoltaiche. Fonte: [12] © 2012 Elsevier Ltd.

Per poter però comprendere a pieno i risultati e poterli paragonare fra loro è molto importante considerare le ipotesi e assunzioni fatte. Non tutti gli studi di LCA includono nel loro dominio di analisi ogni componente presente in un impianto fotovoltaico, come il BOS (*Balance of System*). Considerando, ad esempio, il problema dell'accumulo energetico, le tecnologie più diffuse come le batterie piomboacido o al litio facenti parte del BOS pesano poco su categorie di impatto come il *Global Warming Potential* gravando però su altre.

Nell'ambito del progetto FRELP, nel 2015 fu effettuata un'analisi LCA dell'intero processo [32], i cui risultati saranno riassunti brevemente nel paragrafo 5.7.

3.6 Andamenti del mercato e previsioni per il futuro

A partire dai primi anni 2000 il mercato del fotovoltaico è incrementato notevolmente con un tasso di crescita senza precedenti. Il fatto che la tecnologia fotovoltaica offra enormi vantaggi ambientali ed economici ha fatto sì che molti Paesi investissero in questo campo.

La produzione di rifiuti da fotovoltaico è destinata a crescere notevolmente in futuro. Secondo i dati forniti dalla International Renewable Energy Agency (da ora in avanti denominata con il suo acronimo IRENA), ente della IEA⁶ che si occupa delle fonti rinnovabili, a dicembre 2017 la capacità globale di solare fotovoltaico installata è arrivata a 384,6 GW. Nel solo 2017 sono stati installati poco più di 92 GW di pannelli fotovoltaici, con un incremento pari al 31,6% rispetto alla quota installata l'anno precedente. In queste stime vengono comprese tutte le varie tecnologie, senza considerare lo share di ognuna, molto variabile temporalmente e geograficamente.

Come si può vedere dall'istogramma in **Figura 13**, il mercato europeo ha visto un'enorme crescita dal 2007 fino al 2012, per poi rallentare gradualmente. A partire infatti dal 2012, si osserva un

⁶ International Energy Agency.

aumento enorme del mercato asiatico che con i suoi 209,5 GW detiene da solo più della metà della potenza installata globale. La linea tratteggiata indica invece quella netta annua, ovvero il numero di GW installati nell'anno di riferimento. Si osserva che l'incremento è stato sempre crescente, fino al suo massimo di 92 GW nel 2017.



Figura 13: potenza fotovoltaica installata nel mondo. Fonte: rielaborazione personale da dati IRENA [33]⁷ (aggiornato a dicembre 2017, consultati a settembre 2018)

Entrando nello specifico del mercato europeo, si stima una potenza cumulata pari a 106,5 GW di potenza, distribuita principalmente tra Germania, Italia, Regno Unito, Francia e Spagna. Come si vede in **Figura 14**, la Germania, storica promotrice del fotovoltaico in Europa, ancora oggi è leader nel mercato con 42,4 GW pari al 39,8% della potenza europea totale. Anche l'Italia ricopre un peso rilevante con i suoi 19,7 GW pari al 18,5% della potenza e al momento ancora seconda per installazione.

A differenza del mercato globale, la potenza annuale netta installata in Europa ha avuto un massimo di 22,6 GW nel 2011 e poi è rallentata drasticamente. Praticamente tutti i Paesi europei hanno riportato andamenti simili nel loro mercato nazionale, con l'eccezione del Regno Unito che ha raggiunto il suo sviluppo massimo nel 2015 per poi decrescere fortemente.

⁷ Tutti i dati presi da [33] sono aggiornati a dicembre 2017 e consultati a settembre 2018.



Figura 14: potenza fotovoltaica installata in UE. Fonte: rielaborazione personale da dati IRENA [33]

Entrando nel merito del mercato asiatico invece, in **Figura 15** risulta evidente come sia dominato dalla Cina, Giappone e India che da soli possiedono il 94% della potenza installata. Anche la Repubblica di Corea, la Tailandia e la Repubblica di Cina (più nota come Taiwan) sono molto sviluppate nel settore, mentre i restanti Paesi ricoprono una porzione di mercato praticamente trascurabile. La Cina è il Paese al mondo che in assoluto ha investito di più nel settore ottenendo una crescita complessiva del 518% negli ultimi 3 anni e arrivando ad avere da sola il 34% della potenza globale.



Figura 15: potenza fotovoltaica installata in Asia. Fonte: rielaborazione personale da dati IRENA [33]

Per quanto riguarda le **previsioni per il futuro**, sono molti gli scenari che si potrebbero considerare e che presentano risultati molto diversi. Sull'onda globale della riduzione delle emissioni di CO₂, la IEA ha sviluppato diverse strategie che vedono le fonti di energia rinnovabili ricoprire un ruolo fondamentale a discapito dei combustibili fossili tradizionali. La "*PV Technology Roadmap*" è una delle 21 strade percorribili proposte da IEA nel 2014 [34] e prevede una crescita esponenziale delle installazioni a livello globale, puntando ad arrivare a 1632 GW nel 2030 e 4512 GW nel 2050. Affinché ciò si realizzi si deve accompagnare una riduzione media dei costi del 25% nel 2020, del 45% nel 2030 e del 65% nel 2050. Secondo una rielaborazione di IRENA del 2016 [8] basata su dati IEA-PVPS⁸ [34] e di IRENA stessa [35], si era stimato un incremento annuale dell'8.92% fino al 2030 e del 2.5% per il periodo 2030-2050. I risultati sono riportati nella seguente **Tabella 3** e in **Figura 16** dove è possibile notare un lieve cambio di curvatura nell'anno 2030 dovuto alla variazione di incremento stimato (da 8.92 a 2.5%):

Anno	2015	2020	2025	2030	2035	2040	2045	2050
Potenza cumulata (GW)	222	511	954	1632	2225	2895	3654	4512



Tabella 3: proiezioni della potenza cumulata globale [8]

Figura 16: proiezioni della potenza cumulata globale [8] © IRENA 2016 AND IEA-PVPS 2016

3.7 Stato di sviluppo settore fotovoltaico in Italia

Di seguito viene riassunto brevemente lo stato di sviluppo del mercato del fotovoltaico italiano presentato nel "Rapporto Statistico Solare Fotovoltaico 2017" [36] redatto nell'agosto 2018 dal Gestore dei Servizi Energetici S.p.A. (GSE), responsabile del Sistema Italiano di Monitoraggio delle Fonti Rinnovabili (SIMERI). I dati del rapporto sono frutto di un'integrazione tra gli archivi del GSE stesso e i dati di censimento degli impianti fotovoltaici del sistema informatico Gaudì di Terna [37]. In particolare, nel report si trovano i dati per numero di impianti, potenza installata e produzione lorda

⁸ International Energy Agency - Photovoltaic Power System.

suddivisi per regioni e province. A fine 2017 in Italia risultano installati 774 014 impianti fotovoltaici per una potenza di picco complessiva di 19 682 MW (in accordo con i dati di IRENA [33] che riporta 19 692 MW). In linea con gli andamenti europei, anche in Italia si osserva una crescita notevole degli impianti nel biennio 2011-2012, dove si passa da 3592 a 16785 MW.



Figura 17: storico del fotovoltaico in Italia. Fonte: GSE [36]

Per poter interpretare lo storico delle installazioni, è importante considerare gli incentivi statali introdotti dal GSE nel corso degli anni. In seguito alla Direttiva comunitaria 2001/77/CE, viene infatti adottato anche in Italia un sistema di finanziamento statale per i privati che installano, secondo i vincoli stabiliti, un impianto PV. Qui viene riassunto brevemente lo storico degli incentivi [52]:

- I° Conto Energia con i Decreti interministeriali del 28/07/2005 e del 06/02/2006;
- IIº Conto Energia con il D.M. 19/02/2007 con semplificazione della burocrazia per l'accesso al finanziamento e l'aggiunta di una tariffa basata sulla produzione di energia e sull'efficienza del suo utilizzo;
- III° Conto Energia con D.M. 06/08/2010, nel quale vengono introdotte tariffe specifiche per impianti innovativi entranti in esercizio tra gennaio e maggio 2011.
- Decreto "Salva Alcoa" (legge n. 129/2010) rivolto agli impianti completati entro fine 2010 e collegati alla rete entro giugno 2011 [38].
- IV° Conto Energia con D.M. 05/05/2011, definisce nuovi incentivi da fine maggio 2011 (scadenza del III° Conto Energia) e fissa a 6 miliardi di euro il tetto massimo di finanziamento cumulato annuale.

 V° Conto Energia con D.M. 05/07/2012, riprende i criteri del conto precedente ma cambia il tetto massimo a 6,7 miliardi.

Gli effetti degli ultimi quattro provvedimenti citati si tradussero in un aumento complessivo di quasi 5 volte della potenza installata a fine 2010. Secondo le stime fatte dal GSE nel 2013, si prevedeva per il futuro una crescita annua di circa 1000 MW fino al 2020 [34]. Tali stime si rivelano oggi non corrette e pari circa a 300-400 MW annui. In seguito all'esaurimento dei 6,7 miliardi previsti dal V° Conto Energia avvenuto il 6 luglio 2013, non sono più stati rinnovati gli incentivi e il mercato è di conseguenza drasticamente crollato.

Un'importante considerazione che emerge dalla **Figura 17** è che durante il periodo 2011/12 la potenza installata è cresciuta più rapidamente rispetto al numero di impianti mentre, al contrario, negli ultimi anni ha un profilo quasi orizzontale nonostante il numero di impianti abbia mantenuto una crescita significativa. Si può quindi concludere che gli impianti installati durante il periodo degli incentivi erano per lo più di grossa taglia (svariati kWp) per applicazioni industriali e commerciali.

Negli anni successivi, invece, mancando incentivi, il mercato si è spostato verso piccoli impianti, probabilmente di natura domestica dimensionati sul fabbisogno energetico di case private (da 1 a 3 kWp circa). A conferma di tale ipotesi, facendo un confronto tra la potenza media per impianto installata nel periodo 2010-13 e 2013-17, si passa da 33,5 a circa 8,4 kWp/impianto (calcoli riportati in **Tabella 4**).

Periodo	MW installati	N° impianti	Δ Μ₩	∆ impianti	Media kWp/impianto	
Fine 2010	3 592	160 963	14 593	435 392	435 392 33 .	33.517
Fine 2013	18 185	596 355				
	18 185	596 355	1 497	177 659	8.426	
Fine 2017	19 682	774 014				

Tabella 4: calcolo della potenza media per impianto PV nei periodi 2010-2013 e 2013-2017.Fonte: rielaborazione personale da dati GSE [36]

Per quanto riguarda la distribuzione geografica, le regioni italiane in cui maggiormente si concentrano gli impianti sono, in ordine di potenza installata: la Puglia con 2632 MW (13,4%), la Lombardia con 2227 MW (11,3%), l'Emilia Romagna con 1983 MW, il Veneto con 1853 MW e il Piemonte con 1572 MW. Le ultime sono la Liguria con 103 MW e la Val d'Aosta con 23 MW.



Figura 18: distribuzione regionale della potenza installata in Italia a fine 2017 [36]

Le province con maggior potenza installata sono in ordine: Lecce (3,5%), Cuneo (2,8%), Bari e Brindisi (2,5% ognuna) e Brescia (2,2%).



Figura 19: distribuzione provinciale della potenza installata a fine 2017 [36]

Per quanto riguarda invece la tipologia di tecnologia utilizzata, il policristallino prevale in tutte le regioni, seguito dal monocristallino. La media nazionale, in termini di potenza, risulta essere 73% di silicio policristallino, 21% di silicio monocristallino e 6% di film sottile e altro.



Figura 20: potenza per tipologia di pannello a fine 2017 [36]

3.8 Gestione dei rifiuti fotovoltaici

Visto l'enorme sviluppo del fotovoltaico nel mondo, emerge evidente la necessità di elaborare delle strategie efficienti di smaltimento e recupero. Includendo i rifiuti da fotovoltaico nella direttiva europea RAEE 2012/19/EU e visti gli obiettivi di recupero e riciclo imposti (vedere **Tabella 1** al paragrafo 2.3), almeno in Europa lo smaltimento in discarica sarà sempre meno un'opzione applicabile. Considerata la frequente presenza all'interno dei moduli di sostanze tossiche (Cd, Pb, Se, ecc...) [39], alcuni di essi sono considerati rifiuti pericolosi e necessitano di uno smaltimento in apposite discariche specializzate, l'ulteriore e stringente normativa da rispettare ne fa aumentare notevolmente i costi economici e ambientali. Nel caso dei moduli in silicio cristallino, questi riportano il codice CER 16 02 14.

Il recupero o riciclo dei pannelli fotovoltaici porterebbe quindi, oltre che a grandi vantaggi ecologici, anche a notevoli benefici economici per le aziende e gli enti incaricati del recupero. Almeno per quanto riguarda i moduli in silicio cristallino, elaborando un'adeguata filiera di trattamento di fine vita è possibile recuperare gran parte dei componenti che, una volta propriamente trattati, possono essere venduti o reimpiegati come *materie prime secondarie*. Il recupero di vetro, plastiche e metalli, oltre a costituire un importante vantaggio economico per il gestore, può comportare anche un risparmio delle risorse e dei consumi energetici legati alla produzione di nuove materie prime.

Ad esempio, come dimostrato da numerosi studi LCA [12, 29, 30], il processo di produzione e purificazione del silicio metallico di grado metallurgico richiede ingenti quantità di energia elettrica e combustibili, risultando imputabile di una buona parte delle emissioni di CO₂ e degli impatti ambientali dell'intera vita utile di un pannello [29]. Se per esempio si ipotizzasse un recupero del silicio del pannello ancora al grado di purezza solare, pur considerando bassi rendimenti di separazione e inevitabile perdita di purezza, attraverso il suo reinserimento nella filiera di produzione dei pannelli come materia prima seconda, si potrebbero evitare costi energetici, economici e ambientali.

Il costo di fabbricazione delle celle, infatti, è stimato intorno al 60% del costo totale dell'intero modulo PV e di questo circa il 65% è riconducibile alla fabbricazione dei wafer di silicio [21]. L'alluminio, le polveri di vetro e l'argento sono altri esempi di materiali facilmente riutilizzabili, essendo materie prime indispensabili in innumerevoli processi industriali.

In Italia le modalità operative della gestione di tali rifiuti derivati dal I al V Conto Energia è gestita dal GSE [40]. Il consorzio PV CYCLE Italia e la società di gestione PV CYCLE Italia Service s.r.l. sono fra i principali attori nel sistema di raccolta nazionale⁹, aiutando i produttori e i proprietari di impianti PV ad adempiere alla nuova direttiva europea 2012/19/UE (vedere paragrafo 2.3) [41]. La procedura per lo smantellamento e ritiro di rifiuti fotovoltaici dipende dall'anno di installazione, normativa di riferimento e tipologia di impianto, domestico (P < 10 kW) o professionale (P \ge 10 kW). Bisogna sottolineare che nel caso il produttore sia membro del consorzio PV CYCLE Italia, può

⁹ Cobat è un altro esempio di consorzio importante nell'ambito di fotovoltaico a fine vita

delegarne il ritiro a seconda degli accordi previsti. A partire da quanto pubblicato da PV CYCLE [42], la procedura può essere così riassunta:

Domindo	Impianti domostici	Impianti professionali			
r er louo	P < 10 kW	$P \ge 10 \text{ kW}$			
mstanazione	1 < 10 KW	Sostituzione	Solo dismissione ¹¹		
Prima 2005 I, II, III Conto Energia + prima	Conferimento presso isola ecologica comunale o ritiro a carico del Produttore. No costi ritiro e smaltimento. Conferimento presso isola ecologica comunale o ritiro a carico	Il Produttore dei moduli nuovi deve provvedere gratuitamente allo smaltimento dei moduli	Oneri di smaltimento a carico del Proprietario, che ne può predisporre il ritiro a PV CYCLE Oneri di smaltimento a carico del Proprietario, che ne può predisporre il		
parte del IV (fino 30/6/12)	dell'Installatore/Distributore + dichiarazione al GSE di avvenuta consegna. No costi ritiro e smaltimento.	da marca o modello.	documentazione GSE da consegnare entro 180 giorni [40].		
del IV (dopo 30/6/12) e V Conto Energia	Se i moduli incentivati sono registrati presso PV CYCLE Italia, questa si incaricherà del ritiro. Anche in questo caso è necessario inviare una documentazione al GSE entro 180 giorni [40]. Costi ritiro e smaltimento: NO.				
Tra 06/7/2013 e 11/4/2014 (fuori da incentivi)	Conferimento presso isola ecologica comunale o ritiro a carico dell'Installatore/Distributore +	Il Produttore dei moduli nuovi deve provvedere gratuitamente allo smaltimento dei moduli vecchi, a prescindere da marca o modello.	Oneri di smaltimento a carico del Proprietario, che ne può predisporre il ritiro a PV CYCLE.		
Normativa RAEE (dal 12/04/2014) e Collegato Ambientale (dal 02/02/2016)	dichiarazione al GSE di avvenuta consegna. No costi ritiro e smaltimento.	Il sistema collettivo del Produttore dei moduli è responsabile del ritiro e smaltimento, secondo le tariffe concordate. Non sono previsti costi se membri di PV CYCLE Italia.			

 Tabella 5: riassunto disposizioni per raccolta e oneri di smaltimento di rifiuti fotovoltaici. Fonte: rielaborazione personale da [40]

¹⁰ Per maggiori informazioni su Conti Energia e sistema di incentivazione del GSE, vedere paragrafo 3.7.

¹¹ Include anche il caso di sostituzione con moduli già presenti in magazzino

A fine 2017 PV CYCLE riporta di aver trattato la quantità record di 4153 tonnellate di moduli a livello europeo (di cui 2450 in Francia e 1047 in Italia), arrivando così a un totale di 19195 tonnellate totali trattate dal 2010 [43]. Questi dati fanno riferimento esclusivamente a quanto trattato da PV CYCLE; non è stato possibile recuperare informazioni di altri consorzi in modo tale da stimare la quantità totale di moduli trattati.

4. Stato dell'arte di riciclo e recupero di moduli PV

Come già visto, gli andamenti delle installazioni di pannelli fotovoltaici in Europa videro un incremento continuo dagli anni 2000 fino al 2011, quando la potenza annua raggiunse il massimo con circa 22,6 GW [33]. L'Italia e la Germania furono i principali responsabili di questa crescita. Nel triennio 2010-2012, la potenza totale installata in Europa passò da 30,1 a 52,8 a 71 GW con un aumento del 235% nel giro di soli 36 mesi. Supponendo, quindi, un incremento simile anche negli anni a venire, in quel periodo alcune aziende ed istituti di ricerca cominciarono a sviluppare ipotesi e idee su come gestire lo smaltimento delle tonnellate di rifiuti che sarebbero stati prodotti dallo smantellamento di tali impianti. Considerando, infatti, che in media i moduli fotovoltaici installati finora hanno una vita utile di 25-30 anni [44, 21], risulta evidente che la produzione di rifiuti seguirà approssimativamente gli andamenti delle installazioni traslata di 20-30 anni. I primi impianti del 2000 cominceranno, pertanto, ad essere smantellati fra 5-10 anni e nel giro di 15 anni gran parte dei numerosissimi impianti installati durante il triennio 2010-12 arriveranno a fine vita. Alla luce di queste previsioni, risulta evidente come vi sia la necessità di elaborare linee di trattamento funzionali e collaudate in modo da evitare l'oneroso accumulo di moduli dismessi, o addirittura una mala gestione con tutte le possibili implicazioni ambientali ed economiche.

Con l'obiettivo di rispondere a questa necessità sempre crescente, molti enti di ricerca, università e imprese cominciarono a sviluppare proposte di trattamento dei moduli PV. Le prime pubblicazioni presenti in letteratura scientifica a questo proposito risalgono ai primi anni 2000, ma solo dal 2012 in poi, complici le previsioni e le necessità di cui si è parlato, cominciarono a incrementare significativamente. Al giorno d'oggi vi sono infatti numerosi esperimenti di riciclo e recupero di moduli fotovoltaici, principalmente condotti da università e aziende del centro Europa, USA e sud-est asiatico. Gli ambiti di ricerca più comuni risultano essere quelli relativi ai prodotti predominanti nel mercato, ovvero ai moduli in silicio cristallino e amorfo, seguiti dal Cadmio-Tellurio. In generale, tutti gli studi analizzati concordano nell'affermare che questo sarà un promettente campo di investimento, almeno per quanto riguarda gli aspetti ambientali e l'efficienza di recupero materiale già ottenuti e ancora largamente incrementabili. D'altro canto, però, poche analisi si soffermano sull'aspetto economico e sui benefici reali di un investimento in questo ambito. Tale aspetto verrà approfondito nel capitolo 0.

Per quanto riguarda le diverse linee di trattamento qui riportate, molte partono da un trattamento meccanico e fisico per la separazione del telaio in alluminio e del vetro frontale dal resto del pannello. Questo tipo di trattamenti possono essere riassunti in due approcci strategici:

- Frammentazione e omogeneizzazione del prodotto sul quale poi recuperare le frazioni;
- De-laminazione con recupero o rimozione dei vari strati.

I vari trattamenti poi differiscono, spesso radicalmente, per tecnologie specifiche adottate, strategie di separazione e tipologie di trattamento. La maggior parte dei studi, infatti, prevede trattamenti termici (pirolisi e combustione) per eliminare la frazione polimerica con conseguente recupero energetico del calore ma evidenti problemi di contaminazione delle frazioni vetrose, del silicio del wafer e dei numerosi altri metalli presenti. In questi casi spesso si prevede quindi un ulteriore trattamento chimico per recuperare e purificare ogni frazione dalle ceneri. In questo capitolo verranno riportate alcune tra le più rilevanti esperienze di recupero trovate in letteratura scientifica. Alcuni dei casi presentati puntano al recupero della cella ancora intatta e quindi considerata riutilizzabile. Tale strategia può essere valida nel caso di celle che non passano i test di qualità durante la fase di produzione dei moduli, ma risulta invece, a mio avviso, irreale se si tratta di pannelli a fine vita. Considerando infatti l'esperienza di SASIL s.r.l (promotrice del progetto FRELP) nella gestione e raccolta di moduli PV, si è osservato che tutti pannelli a fine vita arrivano al centro di trattamento con il vetro frontale frammentato. Secondo il consorzio PV CYCLE Italia, fornitore di moduli guasti a SASIL, la ragione risiede nel fatto che, durante la fase di smantellamento di un impianto, gli operatori di raccolta rompono volontariamente il vetro temprato frontale per scongiurarne l'eventuale illecita rimessa sul mercato. Considerando le fasi di carico-scarico dei moduli, il loro trasporto, movimento e stoccaggio, il vetro che prima ricopriva un ruolo di protezione - e che rappresenta circa il 65-70% del peso dell'intero pannello [45] - sarà quindi fonte di stress meccanico sulle celle spesse solo pochi decimi di millimetro. È pertanto poco probabile che esse arrivino ai rispettivi impianti di trattamento ancora intatte.



Figura 21: esempio di due moduli dello stesso modello in p-Si nuovo (sinistra) e a fine vita (destra)

Per queste ragioni, il recupero delle lastre di vetro e celle in c-Si ancora intatte non sembra quindi una possibilità realisticamente attuabile su larga scala.

4.1 Neutralizzazione in cemento

Nell'ambito dello smaltimento di rifiuti misti, pericolosi o radioattivi, la cementificazione è una delle strade percorribili. Alla base di tale opzione c'è la capacità del cemento di fissare e neutralizzare sostanze altrimenti difficilmente trattabili (come in questo caso il cadmio, piombo, selenio, ...). Uno studio di Fernández et al. (2011) [46] analizza la possibilità di incorporare residui di celle in silicio cristallino nelle matrici cementizie, risolvendo allo stesso tempo il problema del loro smaltimento e riducendo i costi di produzione del cemento e le emissioni di CO₂. Nel processo, i moduli furono ridotti in polvere per azione meccanica e la frazione con diametro inferiore a 63 μ m fu integrata al processo manifatturiero di cementi di calcio e alluminio (Calcium Aluminate Cement, CAC). Furono condotte numerose prove valutando le proprietà del prodotto ottenuto al variare della percentuale in massa di SCR (Solar Cell Residue). Le conclusioni riportarono che si osservò un aumento della porosità fino al 14% e una diminuzione della resistenza a compressione fino al 24%. Il materiale inoltre risultò neutralizzato grazie alle reazioni chimiche generate all'interno della matrice di cemento.

Sebbene la strada della cementificazione sia di fatto una tipologia di trattamento attuabile, risulta a mio avviso criticabile in quanto non valorizza a pieno i materiali contenuti nei pannelli PV (in particolare il vetro, silicio cristallino, argento e rame). Considerando i costi energetici ed economici legati alla loro produzione e il fine di massimizzare il recupero di materie prime secondarie di alta qualità, altri processi presentano risultati migliori. Non sono stati trovati in letteratura scientifica ulteriori studi riguardo l'utilizzo di questa tecnologia, sintomo che gli enti di ricerca attivi nel campo si sono rivolti verso strategie più convenienti. Per queste motivazioni la tematica non verrà ulteriormente approfondita in questa trattazione.

4.2 Recupero diretto del wafer

Alcuni studi vengono condotti su pannelli e celle ancora intatti con lo scopo di recuperare tutte le singole componenti attraverso un processo di de-laminazione progressiva. I moduli e le celle, una volta assemblati, sono sottoposti a test preliminari per verificare che le caratteristiche e le prestazioni rientrino nei limiti dichiarati dal produttore. Il collegamento in serie delle celle all'interno di un modulo e dei pannelli all'interno di un sistema PV impone vincoli prestazionali; pertanto, le componenti che non superano i test non vengono commercializzate e diventano rifiuti da trattare. I problemi più comuni sono i difetti di laminazione, le rotture dei wafer o del vetro e i collegamenti elettrici difettosi o non ottimali.

Uno studio di **Bohland et al.** (1997) [47] propone un sistema di de-laminazione di celle in c-Si frutto di scarto nella fase di produzione, con un recupero sequenziale di tutte le componenti a partire dal back sheet fino ad arrivare al vetro. Nei test si ottiene il distacco spontaneo dello strato TPT (Tedlar-PE-Tedlar) del back sheet tramite un trattamento termico a temperature basse (non specificate). A questo punto, per eliminare l'EVA si effettua una pirolisi in ambiente ricco di azoto con aumento graduale della temperatura ottenendo una completa rimozione circa 520°C. Il processo non lascia residui polimerici
sul wafer e, inoltre, genera prodotti gassosi organici di decomposizione che possono essere bruciati in una fornace separata oppure condensati e usati come combustibile per ulteriori processi. Per ottenere il distacco dell'EVA e del vetro, lo studio propone anche l'alternativa di un trattamento chimico con acido nitrico, ma senza fornire ulteriori approfondimenti. Lo strato di vetro ancora intatto viene considerato dagli autori riutilizzabile direttamente su nuove celle mentre la cella è sottoposta a trattamento con acido nitrico (*acid etching*) per rimuovere l'argento e i metalli delle connessioni elettriche. Due campioni di wafer recuperati con questa metodologia sono inviati alla Siemens Solar Industries per essere reimpiegati nella produzione di due nuove celle. Un confronto delle curve corrente-voltaggio (*I-V curve*) effettuato con altre celle evidenzia una perdita di efficienza dal 12,80% (cella con wafer nuovo) al 10.78% (cella con wafer riciclato). Per concludere, lo studio dimostra la fattibilità del recupero diretto del wafer da una cella difettosa, con un abbassamento delle prestazioni rispetto agli standard normali ma tuttavia con un'efficienza finale ancora alta.

Il trattamento proposto da Bohland et al. risulta essere una soluzione a costo energetico ridotto poiché il wafer viene integralmente recuperato senza necessità di essere reintrodotto nel processo di cristallizzazione. Risulta però applicabile solo agli scarti di produzione (stimabili approssimativamente sul 2% del totale [48]) e alle celle che a fine vita risultano ancora perfettamente integre. Siccome le celle sono spesso protette da un vetro temperato, l'eventuale creazione di una cricca nella struttura del reticolo vetroso in seguito a un colpo ne provoca la frammentazione totale in pezzi di circa 2 - 4 mm di diametro che rimangono però incollati all'EVA del sandwich. Siccome lo strato di 1 - 3 mm di vetro ricopre anche un ruolo strutturale, la sua rottura provoca inevitabilmente uno stress meccanico sulle celle (con spessore di pochi decimi di mm), soprattutto se abbinato a fasi di trasporto e carico-scarico.

Un processo di de-laminazione simile a quello di Bohland et al. viene proposto da uno studio di **Wang et al.** (2011) [49] che prevede per una cella intatta un trattamento termico a due stadi, uno iniziale di 30 min a 330°C con il quale si elimina lo strato di Tedlar (Figura 22a) e un secondo di 120 min a 400°C per la combustione dell'EVA. In questo modo gli autori dicono di ottenere una lastra di vetro ancora intatta e pulita da inquinanti. Un test di trasmissione della luce (**Figura 22**b) dimostra che il trattamento termico non influisce sulla penetrabilità della radiazione e quindi il vetro può essere direttamente reimpiegato per una nuova cella senza trattamenti ulteriori.



Figura 22: distacco del Tedlar nel primo stadio del trattamento termico (a) e test di trasmissione della radiazione su vetro nuovo e recuperato (b). Fonte: [49] © 2011 IEEE

Al contrario di quanto osservato da Bohland et al., in questo caso la combustione determinò una rottura del wafer, che dovette quindi essere trattato chimicamente per ottenere la separazione delle varie frazioni metalliche. Nello specifico si utilizzò una miscela $HCl/H_2O_2/H_2O = 1:1:5$ per la rimozione dell'alluminio, acido idrofluorico (soluzione di HF e acqua) per lo strato ARC a base di SiNx e i contatti di argento, una soluzione al 25% di NaOH per la giunzione *p-n* e lo strato inferiore di lega Si-Al. I frammenti di silicio ottenuti furono confrontati con un wafer vergine attraverso un test GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) che evidenziò un eccesso di fosforo e alluminio nell'ordine del centesimo di ppm. I *ribbons* invece, una volta separati dal resto della cella durante il trattamento termico, vengono sottoposti a trattamenti con l'acido nitrico e acido solforico per rimuovere la lega Pb/Sn, ottenendo dunque filamenti di solo rame.

I risultati finali indicano un recupero diretto del 100% del vetro, del 62% del silicio e dell'85% del rame. Gli autori fanno però presente che i fumi derivati dalla combustione del Tedlar e dell'EVA, pur non essendo stati caratterizzati, contengono sostanze tossiche e necessitano di essere trattati. I tempi per le reazioni chimiche inoltre sono molto lunghi (numerose ore o addirittura giorni), rappresentando quindi un pesante svantaggio per un'eventuale applicazione su scala industriale.

Considerando le due esperienze di Wang et al. e Bohland et al., nell'ambito dei trattamenti termici si può dedurre che per evitare la rottura del wafer la pirolisi sia da preferirsi alla combustione.

Un ulteriore caso di de-laminazione con recupero delle celle viene proposto da **Doi et al.** [50] il quale propone una variante nel processo produttivo dei moduli finalizzata a facilitare il recupero delle celle. Lo studio dimostra che aggiungendo due fogli di plastica non adesiva tra l'EVA e la cella, il processo di de-laminazione ed estrazione della cella risulta ovviamente molto più semplice da realizzare. I risultati riportano che sul totale di 225 celle trattate, il 91% è stato recuperato senza rotture del wafer e l'84% supera i test di controllo sulle prestazioni elettriche. Questi moduli così costruiti prendono il nome di DEM (Double Encapsulation Module) e sono un esempio di design inclusivo anche della fase di smaltimento del prodotto.

4.3 Deutsche Solar (Solar World)

Come nel caso citato delle DEM, alcune aziende produttrici di pannelli fotovoltaici stanno già pensando a strategie di recupero efficienti attraverso personali programmi di ricerca. La **Deutsche Solar** (Solar World) è un'impresa tedesca fondata nel 1988 a Bonn, ad oggi conta circa 580 dipendenti in tutto il mondo e una produzione annua di pannelli PV in c-Si di pari a 700 MWp [51]. L'azienda ha elaborato nel corso degli anni una propria linea di trattamento dei pannelli in silicio con l'obiettivo di massimizzare il recupero di materie prime e di ridurre i costi futuri di smaltimento e produzione [52] [53]. L'impianto pilota presso Freiberg prevede un processo termico a 600°C per l'eliminazione del vetro e delle plastiche con il recupero delle celle ancora intatte che poi verranno trattate e rigenerate attraverso processi chimici (*acid etching*) e rimozione delle connessioni. Il wafer ottenuto sarà quindi sottoposto a nuovi trattamenti e reinserito nel processo di produzione dei nuovi moduli. Un'analisi LCA dimostra un effettivo risparmio di emissioni di gas a effetto serra legato alla produzione dei wafer [54].

Globalmente il progetto prevede un recupero di più dell'84% del peso del modulo, con circa il 90% del vetro e il 95% dei metalli semiconduttori. Le celle con fratture e danni gravi sono separate e sottoposte a un trattamento differente per il recupero diretto del silicio [53].

4.4 First Solar

Tra le aziende più attive nella ricerca sul riciclo di pannelli c'è anche la **First Solar**, una delle più grandi del mondo nel campo della tecnologia a film sottile, con più di 17 GW di potenza cumulata installata al 2017 [55]. Secondo le stime della IEA, nel 2015 si aggiudicò il primato per potenza annuale prodotta di tipo film sottile (circa 3 GWp) e sesta nel mondo nell'ambito del fotovoltaico in generale [8]. Il processo sviluppato dalla First Solar prevede il recupero su larga scala di pannelli in CdTe che può essere riassunto nei seguenti passaggi: triturazione e frammentazione del pannello, lisciviazione acida per il recupero dei metalli e setaccio del vetro [53] [56] [52]. Non trattandosi di riciclo di pannelli in silicio cristallino, fuoriesce dall'ambito di questa mia ricerca e non verrà quindi ulteriormente approfondito.

4.5 Test meccanici e termici

Il tema del recupero dei pannelli PV è attualmente investigato anche in ambito universitario. Tra le varie campagne di ricerca, il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma 'Sapienza' ha condotto alcune sperimentazioni rilevanti in merito. In particolare uno studio di **Granata et al.** pubblicato nel 2014 [44] riporta i risultati di test di combustione condotti su frammenti di modulo PV in p-Si, a-Si e CdTe. Tale studio verrà presentato nel dettaglio in quanto presenta caratteristiche simili al progetto FRELP e rappresenta una base di partenza per le sperimentazioni condotte e presentate nel capitolo 6.

Entrando qui unicamente nel merito del pannello in silicio policristallino (BYD-230P6-30), gli autori effettuarono una frammentazione di un modulo precedentemente privato del telaio in alluminio.

A questo punto si suddivisero i frammenti in sei categorie in funzione della pezzatura con setaccio a 8, 5, 1, 0.4 e 0.08 mm e si condussero due prove differenti: la prima consisteva in un trattamento termico (denominato 'crush rotor and thermal treatment', **CR-TT**) mentre nella seconda il trattamento termico era preceduto da un'ulteriore frammentazione con martello battente delle pezzature maggiori (denominata 'crush rotor and hammer crushing', **CR-HC**). Il trattamento termico a 650°C per 1 ora fu riservato unicamente alle frazioni >1 mm, in quanto si osservò che le plastiche aderivano unicamente ai frammenti più grandi. Nello studio non sono però chiaramente specificati ulteriori dettagli riguardo la presenza o assenza di ossigeno, facendo supporre che si trattasse di una semplice combustione in presenza di aria. Nelle conclusioni però gli autori fanno riferimento a emissioni di idrocarburi alifatici (propano, butano, etano, etene, ...) facendo quindi pensare ad una pirolisi in assenza d'ossigeno.

I risultati delle due prove effettuate sul pannello in silicio policristallino sono riassunti nella seguente tabella:

	CR-TT (%)	CR-HC (%)
Recupero diretto vetro	70-75	80
Frazione recuperabile non direttamente Perdita in peso	15-20	10
	10	10

Tabella 6: riepilogo bilancio percentuale in massa dei due metodi nel caso di p-Si. Fonte dati: [44]

È importante sottolineare che le percentuali in massa sono riferite a quella iniziale del pannello sprovvisto di telaio in alluminio. In entrambi i casi si osservò una perdita del 10% in peso imputabile alla decomposizione delle plastiche, principalmente costituite da EVA.



Figura 23: procedimento CR-TT (in seguito al trattamento termico) frazioni d>8mm (a), 5<d<8mm (b), 1<d<5mm (c), 0.4<d<1mm (d), 0.08<d<0.08 (e) e d<0.08mm (f). Fonte: [44] © 2014 Elsevier B.V.



Figura 24: procedimento CR-HC (prima del trattamento termico) frazioni d > 8mm (a), 5 < d < 8mm (b), 1 < d < 5mm (c), 0.4 < d < 1mm (d), 0.08 < d < 0.08 (e) e d < 0.08mm (f). Fonte: [44] © 2014 Elsevier B.V.

Come si vede dalla **Figura 23**a,b,c, nel caso CR-TT il trattamento termico effettuato sui frammenti di vetro provoca la degradazione dei polimeri con conseguente annerimento degli stessi. Nel caso CR-HC invece, la frammentazione per percussione riduce notevolmente le dimensioni dei frammenti di vetro che passano quindi alle frazioni con diametro inferiore; i lembi plastici rimangono invece circa della stessa dimensione, aumentando quindi in proporzione (**Figura 24**a,b,c). Ne consegue una diminuzione della massa totale soggetta a trattamento termico, come dimostrato dalle misurazioni in peso di ogni frazione mostrate in **Figura 25**.



Figura 25: misurazioni in peso del CR-TT (a) e del CR-HC (b) prima del trattamento termico. Fonte: [44] © 2014 Elsevier B.V.

È infatti evidente come la distribuzione in massa, principalmente indicativa del vetro e dei metalli (le plastiche sono infatti basse percentuali), si sposti verso le frazioni a diametro minore. Ne consegue che la massa entrante nella fornace è circa l'85% nel caso del CR-TT.

Granata et al. concludono che il trattamento CR-HC permetteva, per tutti e tre i tipi di pannelli, un recupero diretto del vetro stimato intorno all'85% in peso del pannello iniziale, semplicemente setacciando e recuperando la frazione d > 1 mm soggetti a combustione (in **Figura 24**a,b,c). Per dimostrare l'assenza di polimeri nella frazione soggetta a trattamento termico, gli autori riportano di aver monitorato la perdita di massa dei provini attraverso uno studio TGA (Thermo Gravimetric Analysis), del quale non sono però riportati risultati o ulteriori informazioni. Tale studio confermerebbe che la temperatura di 650°C è sufficiente per ottenere un vetro di purezza tale da essere impiegato come *cullet* per la fabbricazione di vetro di tipo soda-lime. La completa degradazione dell'EVA e del Tedlar a quelle temperature è confermata anche da altri studi [25]; non furono però effettuati approfondimenti per verificare ed eventualmente quantificare la presenza di metalli sui frammenti vetrosi.

Per quanto riguarda i frammenti compresi tra 0.08 e 1 mm (**Figura 24**d,e), le analisi XRD (X-Ray Diffraction) confermarono l'assenza di silicio insieme a frammenti di vetro che gli autori indicano, quindi, come direttamente recuperabile. Dalla pubblicazione sembrerebbe però che l'effettiva assenza di EVA e Tedlar in queste frazioni non sia stata verificata. Un ulteriore test di TGA avrebbe permesso di dimostrarne l'effettiva assenza.



Figura 26: risultati dell'analisi XRD su caso CR-HC, frazione 0.08<d<1mm (a) e d<0.08 (b). Fonte: [44] © 2014 Elsevier B.V.

Per quanto riguarda invece l'ultima frazione con d < 0.08 mm (**Figura 24**f), i risultati dell'analisi XRD (**Figura 26**b) indicano, stavolta, la presenza di silicio che gli autori riportano, quindi, come 'frazione recuperabile non direttamente' con trattamenti secondari, senza però entrare nel merito. Un'analisi XRF (X-Ray Fluorescence) ne caratterizza in modo più approfondito la composizione metallica. Senza riportare i risultati di tutti i casi, per il silicio policristallino (rispettivamente per CR-HC e CR-TT) le frazioni maggiori risultano essere il silicio (31.7% e 25.3%), il calcio (5.59% e 3.88%) e l'alluminio (1.42% e 4.7%). La somma delle frazioni riportate, però, si aggira intorno al 30-40% in massa del totale della frazione f. Non viene infatti specificato in cosa consistano le restanti frazioni, le quali possono essere supposte principalmente polveri di vetro. Tra i metalli ricercati dalla XRF inoltre, non figurano l'argento e il rame, sicuramente largamente presenti per le connessioni elettriche ma

inspiegabilmente omesse. Le frazioni minori con d < 0.08 mm, data la presenza di silicio e metalli, per essere recuperate devono essere soggette a ulteriori trattamenti [44].

I risultati inoltre riportarono una perdita del 10% in peso dovuto al doppio strato di EVA e Tedlar (solo del 5% nel caso del CdTe che presenta uno strato singolo). Per quanto riguarda il Tedlar, invece, se ne riporta la presenza nella frazione d > 8 mm prima del trattamento termico, ma non viene affrontato il problema dei fluorurati.

Lo studio concluse che i passaggi necessari al trattamento completo sono:

- Frammentazione con rotore a due lame;
- Ulteriore frammentazione con **martello** battente delle frazioni con d > 1 mm;
- Setacciamento della frazione con d < 0.08 mm (10% in massa), nella quale risiede gran parte del silicio e dei metalli, da destinare a ulteriori trattamenti fisico-chimici;
- Trattamento termico a 650°C delle frazioni più grandi (d > 1mm, circa 10-20% in massa del totale) con eliminazione delle componenti polimeriche (5-10%). I prodotti solidi ottenuti sono considerati principalmente costituiti da vetro.

Secondo lo studio, si otterrebbe quindi un recupero diretto di vetro di circa l'85% di quello in ingresso, con un livello di purezza adeguato al riutilizzo come materia prima secondaria nella produzione di vetro soda-lime [44]. Considerando un telaio in alluminio del 18% in massa [32], il valore del vetro recuperato direttamente corrisponderebbe all'69,7% in massa del pannello iniziale. Essendo inoltre l'alluminio uno dei materiali più facilmente riciclabili al mondo [57], se si considera un riciclo totale del telaio, allora si ottiene un **recupero diretto dell'87.7% in massa dei componenti iniziali** del rifiuto solamente attraverso trattamenti fisici. Tale percentuale rispetta già da sola l'obiettivo del 85% della direttiva europea 2012/19/EU.

Infine, sottoponendo il trattamento termico solamente alla frazione grossolana con d < 1 mm (10-20% in peso del totale), nella quale grazie all'ulteriore sgretolamento per martellamento si sono concentrate le componenti plastiche di EVA e Tedlar, i costi energetici si riducono notevolmente [44].

Le pubblicazioni relative ai trattamenti meccanici e termici condotti da questo team di ricercatori [44] [56] costituiscono un'ottima base di partenza per i test presentati nel capitolo 6.

4.6 Progetto Photolife

Il progetto Photolife "*Process and automated pilot plant for simoultaneous and integral recycling of different kinds of photovoltaic panels*" nasce dalla collaborazione tra Eco Recycling s.r.l., High-Tech Recycling Center (HTR)¹², Eco Power s.r.l. e Green Engineering s.r.l., ricevendo un

¹² Collaborazione delle università italiane di Roma Sapienza, L'Aquila, Genova, Bologna, Cagliari, Istituto Politecnico delle Marche.

cofinanziamento dall'Unione Europea nell'ambito del programma LIFE13 ENV/IT/001033 [58]. Nello specifico, collaborano al progetto un team di ricercatori del Dipartimento di Chimica dell'Università Sapienza di Roma, autori e coautori della pubblicazione citata nel paragrafo precedente ([44] [56]). Entrambi gli studi sono infatti legati al progetto Photolife.

Le informazioni presenti in questo paragrafo sono tratte da materiale divulgativo liberamente scaricabile dalla pagina online del progetto¹³, dalle citate pubblicazioni [44] [56] e da un personale colloquio e scambio di email che ho avuto direttamente con la prof.ssa Pagnanelli dell'Università Sapienza di Roma, responsabile del team di ricerca nel merito del progetto.

L'obiettivo preposto è l'elaborazione di una filiera sostenibile e innovativa volta al recupero dei materiali che compongono i moduli fotovoltaici (m-Si, p-Si, a-Si, e CdTe), nonché della progettazione e realizzazione di un prototipo per la sperimentazione. Il processo si impone volutamente di evitare trattamenti termici [58], ritenuti responsabili di buona parte dei consumi energetici e costi ambientali. Il progetto è stato sviluppato orientativamente tra giugno 2014 e agosto 2017 [59], e l'impianto pilota è stato realizzato a Civita Castellana (VT) presso la sede della Eco Recycling S.r.l.



Figura 27: schema a blocchi del sistema di trattamento del progetto Photolife [58]

Basandosi sul Layman's Report del progetto [58], il processo, a partire dal primo smantellamento manuale in cui si elimina il telaio in alluminio e la junction box, prevede un trattamento unificato per tutte le tipologie di pannelli. Il **trattamento meccanico** è stato strutturato nel corso di sperimentazioni effettuate dal team di ricerca e ha portato allo sviluppo di un macchinario protetto da brevetto europeo. Il processo consiste in un sezionamento, triturazione e vaglio del granulato generato, composto principalmente di frammenti e polveri di vetro e sandwich. L'operazione di vagliatura permette quindi la separazione delle 3 frazioni in funzione della pezzatura (grossolana, fine e finissima). La frazione grossolana viene inviata in un apposito **trattamento fisico** il quale, attraverso l'impiego di

¹³ www.photolifeproject.eu

un reagente apposito (non citato), provvede al distacco delle frazioni polimeriche (EVA e Tedlar). Queste ultime vengono poi separate gravimetricamente nel reattore stesso attraverso un processo di tipo *"Sink and Float"*. All'uscita del reattore si ottengono così la fase vetro (sotto forma di frammenti grossolani) e la fase polimerica (frammenti planari di EVA e Tedlar). Il processo necessita di specifiche condizioni di temperatura e pressione, e prevede pertanto l'impiego di un sistema di ventilazione forzata, di una caldaia, un filtro a carboni attivi e uno a cestello [58].



Figura 28: trituratore e reattore per il trattamento fisico [58]

Trattandosi di un processo innovativo appositamente sviluppato, nella documentazione divulgativa reperibile online non si trovano ulteriori dettagli in merito al maccanismo di separazione e all'apposito reagente impiegato.

Le frazioni fini, invece, vengono sottoposte ad un trattamento chimico di tipo idro-metallurgico e sviluppato sempre da Eco Recycling e dal centro HTR in un precedente progetto. Il processo consiste in una lisciviazione e precipitazione volti a separare le varie componenti metalliche dalla frazione di vetro, ottenendo così il recupero di tutti i componenti e la possibilità di reimpiegarli [58].

Per finire, stando a quanto riportato nelle conclusioni del Layman's report, dalle campagne sperimentali si è ottenuto un **recupero globale del 94.5%** in peso dei pannelli, suddiviso rispettivamente in:

- 66% in vetro (52% dalla frazione grossolana e 14% dalla frazione fine);
- 10% in alluminio;
- 6.5% come frazione vetrosa finissima;
- 12% in frazione polimerica mista.

4.7 Impianto S.E.A. S.p.a. a Malo

Un altro importante esempio di impianto di trattamento in Italia è quello di S.E.A. S.p.a.¹⁴ a Malo (Vicenza), azienda specializzata nello smaltimento di RAEE come monitor, elettrodomestici e dal 2014 anche pannelli fotovoltaici in silicio cristallino [60]. Tale azienda aderisce al consorzio Cobat¹⁵, che come PV Cycle ricopre un ruolo centrale nella raccolta di moduli PV in Italia.

La linea di trattamento per questa tecnologia consiste in un trattamento meccanico preliminare per la separazione del vetro attraverso una macchina (denominata "deviatrice"), il cui funzionamento pare essere simile a quello previsto dal macchinario brevettato da SASIL (vedere Fase I del progetto FRELP e paragrafo 5.4). Il sandwich così ottenuto viene sottoposto a ulteriori trattamenti meccanici in un secondo macchinario, ottenendo la separazione completa delle frazioni di silicio, dei metalli e delle plastiche che vengono poi rivendute come materie prime seconde. Il processo messo a punto nel 2014, prevedeva un impianto della capacità di 1000 ton/h di moduli in silicio cristallino [60], quindi potenzialmente 7000-8000 ton/anno, simile anche qui a quanto previsto dal progetto FRELP. Il costo d'investimento per la ricerca, realizzazione e messa in operazione dell'impianto si aggirano intorno al mezzo milione, con un ammortamento previsto di 4 anni. Con tale trattamento si stima un **recupero del 98%** in peso di ogni modulo in ingresso all'impianto. Il vetro recuperato risulta di ottima qualità, mentre per il silicio metallico si prevede un impiego in fonderia di ghisa, escludendone il riutilizzo in campo fotovoltaico a causa dell'inquinamento da polveri di vetro [60].

¹⁴ www.seaecoservizi.it

¹⁵ cobatraee.it

5. Progetto FRELP – Full Recovery End-of-Life Photovoltaic

Il progetto Full Recovery End-of-Life Photovoltaic (FRELP) nasce da una collaborazione tra l'azienda SASIL S.p.a. di Brusnengo (BI), la Stazione Sperimentale del Vetro S.c.p.A. di Murano e European Association for the Recovery of Photovoltaic Modules (PV Cycle). Presentato nel 2012 nell'ambito dei progetti LIFE+, ricevette il finanziamento dell'Unione Europea nel Bando LIFE12 ENV/IT/000904. Viste le proiezioni del mercato fotovoltaico relative al biennio 2012-13, l'obiettivo del progetto era quello di sviluppare una linea di trattamento dei rifiuti fotovoltaici di silicio cristallino che potesse metterne in luce le principali problematiche del recupero e incentivare lo sviluppo delle tecnologie adeguate.

La linea di trattamento proposta è suddivisa nelle seguenti fasi [45]:

- I. Distacco meccanico del frame, dei connettori elettrici e del vetro (RAC+REV);
- II. Trattamento termico del sandwich ed eliminazione dei composti polimerici (TES);
- III. Lisciviazione acida per recupero del silicio dalle ceneri (ALF);
- IV. Elettrolisi per recuperare rame e argento e neutralizzazione dei fanghi (OME).

In **Figura 29** è riportato lo schema a blocchi dell'intero processo in cui sono esplicitate le portate in massa di ogni flusso entrante e uscente, il tutto sotto l'ipotesi di un flusso di pannelli entrante di 1000 kg/h, pari a circa 50 moduli all'ora.

La fase I del progetto riguarda il trattamento fisico ed è suddiviso in un primo distaccamento del profilo in alluminio e dei connettori elettrici (RAC, Recupero Alluminio e Connettori), seguito da un ben più complesso distaccamento del vetro dal sandwich (REV, Recupero Vetro e Sandwich). Entrando nello specifico del trattamento RAC, si prevede lo scarico dei pannelli dal camion trasportatore tramite un muletto e, in seguito, il caricamento manuale su un nastro trasportatore. Un sistema automatizzato provvede all'apertura del profilo di alluminio (circa 2 kg/modulo, pari al 18% del totale) e al completo distaccamento dalla struttura. Questi sono infatti facilmente separabili non essendoci alcun tipo di collante o componente specifico tra i due componenti. Un secondo sistema meccanico automatizzato provvede alla rimozione della junction box e dei connettori (circa 0.1 kg/modulo, 1%) dal back sheet [61]. Nella fase REV, invece, un macchinario brevettato appositamente da SASIL opera il distacco del vetro dal sandwich attraverso un coltello battente sull'interfaccia tra l'incapsulante superiore in EVA e il vetro, ottenendo la frantumazione e separazione di circa il 98-99% del vetro presente nel profilato, stimato intorno al 70% in massa del modulo (700 kg/h). A questo punto il vetro viene sottoposto ad un controllo di qualità su nastro trasportatore ad opera di un sensore ottico che intercetta eventuali frammenti di silicio e li elimina attraverso un sistema automatizzato di getti d'aria compressa.

La **fase II** ha lo scopo di separare le componenti polimeriche e liberare così le celle dagli incapsulanti in EVA e dal back sheet. Inizialmente doveva consistere in una pirolisi in ambiente inerte (azoto) con l'obiettivo di ricavare dei prodotti reimpiegabili come combustibili, ma i risultati ottenuti dalle sperimentazioni evidenziarono la presenza di clorurati e fluorurati nei prodotti di reazione, rendendoli non commercializzabili come combustibili [45]. Si è optato, quindi, per una combustione in un impianto specializzato in grado di garantire le temperature di combustione ottimali e gli opportuni dispositivi di filtrazione dei fumi tali da rispettare i vincoli ambientali di emissione previsti dalla normativa vigente. L'energia termica prodotta dalla combustione si suppone essere valorizzata dall'impianto addetto al trattamento sotto forma di calore o elettricità [62]. Una parte delle ceneri volatili (circa 0,2% del peso iniziale del pannello) formatesi durante la combustione devono essere mandate direttamente a discarica [62].

La **fase III** ha come scopo la separazione e consiste in un'iniziale setacciatura e macinazione delle ceneri di ritorno dall'inceneritore con recupero della frazione grossolana rappresentata dai *ribbons*, solitamente costituiti da alluminio. Le ceneri vengono quindi sottoposte a un trattamento di lisciviazione acida con una soluzione di acido nitrico (HNO₃) diluita al 65% per ottenere il passaggio in soluzione dei vari metalli e conseguente filtrazione per il recupero del silicio metallico rimasto come precipitato. Gli eventuali micro frammenti di vetro derivanti dalla fase I non reagiscono all'attacco acido e rimangono quindi nella fase solida insieme al silicio, in una proporzione in massa stimata tra il 2 e il 5%.

La **fase IV** ha come scopo quello di recuperare l'argento e il rame tramite due passaggi differenziati di elettrolisi effettuata sulla soluzione acida ricca di nitriti metallici. In un secondo momento si procede quindi a neutralizzare i fanghi finali con una soluzione di idrossido di calcio Ca(OH)₂. Un passaggio in filtropressa permette di recuperare una miscela di acqua e nitrato di calcio che può trovare impiego come fertilizzante in agricoltura, mentre la rimanente soluzione contente i vari idrossidi metallici dovrà essere destinata ad un'apposita discarica per rifiuti speciali.

Nei capitoli successivi verranno approfondite un po' più nel dettaglio le varie fasi cercando di motivarne le scelte e le considerazioni che le giustificano.

PROGETTO FRELP

FLUSSO DI MASSA [dati in kg/ora]



Figura 29: diagramma a blocchi del progetto FRELP con bilancio in massa (in kg/h) riferito a un flusso entrante di 1000 kg/h di moduli a fine vita. Fonte: [45]

5.1 FASE I – Distaccamento del vetro dal sandwich

La fase REV di distaccamento del vetro dal sandwich è una delle più critiche dell'intero processo di recupero e ha richiesto, al contrario della precedente, numerosi studi preliminari [63]. Il punto cruciale è il rendimento di separazione del vetro, il quale deve essere pari almeno a 98-99% per ridurne al minimo la quota destinata all'incenerimento e aumentare così la qualità del silicio estratto dalle ceneri [63]. Come spiegato nel capitolo precedente, i vari strati che compongono il sandwich sono tenuti insieme attraverso un processo di fusione e pressatura degli strati termoplastici realizzando un isolamento quasi totale delle celle fotovoltaiche all'interno degli strati di EVA. Allo stesso modo anche il vetro e lo strato antiriflettente risultano incollati allo strato superficiale di EVA. In fase di produzione, infatti, si cerca questo tipo di unione tra gli strati per prevenire la penetrazione di umidità e impurità che potrebbero danneggiare i contatti o le proprietà ottiche del modulo, compromettendo quindi l'intero sistema. Per questo motivo la separazione ottimale dei due componenti è uno degli ambiti di ricerca e sperimentazione del progetto. Le due alternative di investigazione che si prospettano sono i trattamenti fisici (rimozione meccanica e termica) e quelli chimici. Tramite, infatti, l'impiego di solventi organici o inorganici è possibile ottenere la de-laminazione per dissoluzione chimica delle componenti polimeriche, come ad esempio la saponificazione dei gruppi estere per azione di una soluzione alcalina [20]. In questo modo si può pensare di recuperare anche le celle intatte per poi reimpiegarle come già sperimentato da Bohland et al. [47] e Wang et al. [49] di cui si è discusso nei paragrafi 4.2.

Dopo un'iniziale valutazione, per il progetto FRELP si decise di scartare questo genere di trattamenti per via del complicato smaltimento e recupero dei solventi, i quali riportano inquinamento da silicio e metalli, con conseguenti impatti ambientali ed economici ritenuti troppo elevati [20].

Si optò quindi per investigare una tecnica di **distaccamento meccanico del vetro** tramite coltello battente sullo strato di incapsulante ammorbidito da un surriscaldamento specifico. Nel corso delle prime ricerche nella letteratura tecnica e brevettuale effettuate nel periodo 2012-2013, SASIL e SSV non individuarono, però, soluzioni collaudate e specifiche per il distacco dell'EVA dal vetro [63].

Per trovare la tecnologia più consona a riscaldare il polimero, furono quindi investigate 4 possibilità:

- Microonde;
- Raggi laser;
- Combinazione di micro onde e raggi laser;
- Infrarosso.

In seguito verranno presentati: un approfondimento sul polimero EVA - per comprenderne le proprietà e i principi alla base degli studi posteriori -, le prove sperimentali e le considerazioni che portarono infine a scegliere i raggi infrarossi. Per completezza, verrà infine descritta l'alternativa proposta da uno studio di Doni et al. (2011) [24] del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova, basata sul riscaldamento dei polimeri dielettrici per variazione del campo magnetico.

5.2 Fase I – Cinetica di reticolazione dell'EVA

Alcuni articoli tratti da letteratura scientifica suggerirono che una variazione di viscosità indotta da un riscaldamento controllato potesse facilitare l'azione meccanica di separazione [64]. Per comprendere come provocare il distacco dell'EVA è importante conoscerne le proprietà e caratteristiche. Questo insieme di catene polimeriche di etilene vinile acetato dopo l'applicazione a caldo (120-130°C) durante il processo di produzione dei moduli fotovoltaici, raggiunge una viscosità tale da far legare i componenti interni e sigillarli nel sandwich. Questo processo consuma all'incirca solo il 65% dei doppi legami disponibili tra le catene polimeriche, permettendo quindi di sfruttare questa termoplasticità residua per ottenere il distacco del vetro durante il trattamento a fine vita [63]. Lo studio della cinetica di reticolazione al variare della temperatura permette di analizzare i fenomeni di rammollimento e indurimento, individuando così i parametri ottimali per facilitarne il distacco dal vetro.

Schulze et al. [26] utilizzano un'analisi calorimetrica con DSC (Differential Scanning Calorimeter) per individuare il processo di reticolazione dell'EVA, che consiste nel monitorare il flusso di calore entrante o dovuto alla variazione di temperatura. Compiendo dei test su campioni di EVA per uso fotovoltaico, riscontrarono l'andamento presente in **Figura 30**.



Figura 30: Potenza assorbita dall'EVA al variare della temperatura. Fonte: [26] © 2015 Elsevier B.V.

Nel grafico a sinistra è riportato con linea continua un primo riscaldamento graduale, con la velocità di 10°C/min, di un provino vergine di EVA. Risulta evidente come il polimero assorba calore fino all'intervallo 30-80°C in cui avviene la fase di rammollimento endotermico durante il quale assorbe calore aumentando la viscosità. Tra i 120°C e 190 °C invece (evidenziato nel grafico a destra) si osserva una gobba verso il basso che denota un processo esotermico dovuto alla reticolazione. In questa fase infatti la degradazione dei perossidi presenti nella catena (*peroxide curing agent*) determina la formazione di legami covalenti tra le catene polimeriche, determinando il complessivo indurimento della struttura. Se il polimero rimane alla temperatura adeguata per un intervallo di tempo sufficiente, i legami si saturano e l'agente di reticolazione (curing agent) si esaurisce. Il calore necessario per ottenere una reticolazione completa è stimata 28,6 J/g; oltre i 200 °C si innesca la combustione [26].

La curva tratteggiata riporta l'andamento dello stesso campione di EVA, opportunamente raffreddato, sottoposto allo stesso processo di riscaldamento. L'andamento riscontrato risulta simile ma traslato verso valori più piccoli di calore assorbito, tranne per quanto riguarda la zona con temperature più alte. A conferma di quanto spiegato, la struttura è già satura di legami tra le catene e non vi è possibilità di una reticolazione aggiuntiva. Per questo motivo la curva prosegue con andamento lineare fino alla zona di combustione [26].

Nel caso analizzato, attraverso una reazione lenta e continua, si è ottenuta una reticolazione completa. Un fenomeno molto comune è però quello della reticolazione parziale nella quale, per motivi di risparmio energetico e/o di mancanza della necessità di tale rigidezza, non si esauriscono i legami covalenti tra le catene polimeriche, lasciando nella struttura, di fatto, un potenziale di reticolazione residuo [26]. Questa affermazione è comprovata dallo studio effettuato dalla Stazione Sperimentale del Vetro di Murano su commissione di SASIL [20], nel quale si provvede a replicare lo stesso esperimento condotto da Shulze et al., però su un film di EVA vergine (in verde in **Figura 31**) e uno prelevato da un modulo fotovoltaico a fine vita (in rosso). Il grafico ottenuto è riportato in **Figura 31**, ma con l'asse delle ordinate invertito rispetto alla **Figura 30**.



Figura 31: potenza assorbita da un campione di EVA vergine (verde) e uno preso da un modulo PV a fine vita (rosso). Fonte: [20]

Anche in questo caso la temperatura di inizio reticolazione dell'EVA è intorno ai 120°C. Al contrario del caso precedente, però, si osserva un completamento della reticolazione nella curva rossa (ΔH_2) . Il grado di reticolazione (*Curing degree*) stima la percentuale di legami completati tra le catene polimeriche, calcolato come

$$Curing \ degree = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{\Delta H_1}$$

Nel caso analizzato, il grado di reticolazione dell'EVA per applicazioni fotovoltaiche viene stimato intorno al 65-70% [20]. Ciò vuol dire che nel processo di fabbricazione dei moduli, durante la compressione e fusione del sandwich, circa il 30% dei potenziali legami tra le catene polimeriche non trova le condizioni adatte per formarsi.

Per concludere, dagli studi analizzati si deduce che il **massimo di viscosità della struttura si ottiene tra gli 80°C e i 110°C**. Se invece si supera la temperatura di 120°C si può proseguire con la reticolazione dell'EVA, provocandone un ulteriore indurimento. Un test esplorativo condotto da SASIL riporta infatti che lavorando tra i 120°C e i 135°C il processo di distacco del vetro è discontinuo e tende in breve tempo a bloccarsi. La temperatura dell'EVA troppo elevata infatti fa sì che il back sheet si scaldi eccessivamente rammollendo e interrompendo lo scorrimento del modulo. Essendo soggetto infatti a trazione, la striscia di sandwich tende a rompersi bloccando l'intero processo [63].

Mantenendo invece la temperatura tra 85-90°C non si incorre in questo tipo di problema e, inoltre, tramite il riscaldamento a infrarossi si scalda l'EVA mantenendo il vetro relativamente freddo, con un salto di temperatura stimato intorno ai 20°C che facilita il distacco [63].

Con queste considerazioni SASIL ha sviluppato un prototipo in grado di lavorare in continuo con rendimenti medi di recupero del vetro tra 98 e 99%, con pezzatura compresa tra 2 e 6 mm [63].

5.3 Fase I – Prove e test di riscaldamento dell'EVA

Una volta individuate le temperature di esercizio a cui sottoporre l'EVA, SASIL portò avanti delle sperimentazioni per individuare la tecnologia di riscaldamento più idonea. Gli studi relativi alle **microonde** furono svolti in collaborazione con i prof. Gaetano Marrocco, direttore del 'Pervasive Electromagnetism Laboratory' dell'Università Tor Vergata di Roma [63]. Attraverso un modello matematico elaborato per il caso specifico, furono investigati i meccanismi di diffusione del calore all'interno del modulo fotovoltaico mentre, parallelamente, furono effettuate delle prove pratiche su spezzoni di moduli. Gli studi rivelarono che le microonde provocavano solo il riscaldamento dei filamenti metallici interni al sandwich senza generare un riscaldamento adeguato dell'EVA. Sebbene quindi l'uso delle microonde non costituisca da solo una possibile soluzione al problema, si è constatato che con temperature fra 80 e 110° si facilita il distaccamento dell'EVA sfruttando la termoplasticità residua.

Un'alternativa alle microonde sono i **raggi laser**. SASIL S.r.l. nell'estate 2013 commissionò all'*Istituto di Fisica Applicata "Nello Cerrara*" del CNR (Consiglio Nazionale delle Ricerche) lo studio preliminare del distacco dell'EVA dal vetro. L'obiettivo della consulenza era lo studio dettagliato del riscaldamento selettivo del polimero tramite sorgente laser con opportune caratteristiche di emissione per poi ottenere una minimizzazione dell'IFAC-CNR e messo a disposizione da SASIL [27].

Si scelse una sorgente laser a semiconduttore con emissione nel vicino infrarosso, a 936 nm, per poter portare lo strato superiore di EVA alla temperatura di almeno 70-80°C. A questa temperatura

infatti il polimero si rammollisce e riduce la sua adesione allo strato di vetro. L'utilizzo della sorgente laser è conveniente da un punto di vista energetico in quanto permette di scaldare unicamente il materiale plastico del quale si vogliono alterare le proprietà invece che tutta la struttura comprensiva di vetro e back sheet.

All'inizio delle sperimentazioni si sono messi a confronto gli spettri di assorbimento dell'EVA e del vetro per individuarne una eventuale finestra di valori di lunghezza d'onda adeguata. L'ideale, infatti, sarebbe avere una completa trasmissione del vetro e un alto assorbimento dell'EVA. Come si può vedere in **Figura 32** che riporta gli studi fatti su campioni di 3 mm di vetro e 0.5 mm di EVA (approssimativamente gli spessori medi di un pannello fotovoltaico), i due spettri di assorbimento risultano per lo più sovrapposti. Le due finestre di trasmissione sono tra 350 e 2500 nm per il vetro e tra 370 e 2200 nm per l'EVA.



Figura 32: Spettro di assorbimento di 0.5 mm di EVA (a) e di 3 mm di vetro [27] IFAC-CNR

Risultando quindi difficile ricavare una finestra di lunghezza d'onda adeguata al riscaldamento selettivo, si è preso in considerazione il silicio. È stato infatti individuato un intervallo di lunghezza d'onda dal visibile fino a 1100 nm nel quale sia il vetro sia l'EVA sono trasparenti mentre, invece, il silicio assorbe completamente la radiazione. In questo modo si è deciso di scaldare lo strato di EVA attraverso un irraggiamento del wafer, il quale in seguito cede calore al polimero per conduzione. Per questo utilizzo esistono infatti molte sorgenti laser con emissione tra 800 e 979 nm con efficienze di generazione (potenza ottica emessa diviso potenza elettrica assorbita) intorno a 50-60% [27].

Le sperimentazioni furono condotte presso l'IFAC-CNR su strisce di pannello di 35 mm e decine di cm di lunghezza. I campioni, posti su un vassoio a due guide, venivano sottoposti al fascio laser e indirizzati verso una lama in acciaio inclinata di 20° e staccata dal vassoio. Un sistema di lenti distribuiva perpendicolarmente il fascio laser lungo tutta la profondità della striscia in maniera omogenea. Il provino veniva quindi tirato manualmente verso la lama la quale provocava il distacco del sandwich dai frammenti di vetro.



Figura 33: semplificazione del processo di distacco del vetro dal sandwich [27] IFAC-CNR



Figura 34: allestimento dell'apparecchiatura per il test del distacco [27] IFAC-CNR

I test furono stati condotti variando la potenza del laser tramite la manipolazione della corrente in ingresso. I primi risultati riportarono una maggior velocità di avanzamento al crescere della potenza fornita, dovuta ad un maggior rammollimento dell'EVA. Sperimentalmente si trovò anche l'angolatura e la distanza ottimali della lama di acciaio che limitasse il problema dei frammenti di vetro che rimanevano incollati al sandwich. Si vide che la velocità massima di operazione era di 0.33 m/min con una potenza incidente (al netto delle perdite di trasformazione) di 91.2 W. Sotto i 35 W non si osservò un distacco apprezzabile. Calcolando invece il rapporto tra la potenza incidente e la velocità media di avanzamento si ottiene l'energia necessaria al distaccamento per unità di lunghezza.

$$\frac{E}{m} = \frac{P_{inc}}{v}$$

Con l'aumentare della potenza fornita questa grandezza diminuiva e aumentavano sia la velocità che l'efficienza energetica.

Un fattore importante da considerare nella fase di sperimentazione è la **scalabilità**, ovvero la possibilità di riprodurre il procedimento su scala differente mantenendo gli stessi risultati della fase sperimentale. La larghezza standard sarà infatti pari a 1 m, mentre le efficienze delle sorgenti laser, degli

alimentatori e degli apparati di raffreddamento sono riferiti a dispositivi effettivamente presenti sul mercato e di scala industriale.

Considerando il risultato migliore di 91.2 W per 35 mm di larghezza e mantenendo costante il rapporto di potenza per unità di larghezza (26,06 W/cm), si può calcolare che per una striscia larga 1 m occorrono 2610 W di potenza totale incidente, equamente distribuita. La sorgente laser dovrà quindi fornire un fascio di luce lunga 1 m e larga pochi millimetri.

Questa densità di potenza può essere ottenuta impiegando un array lineare di sorgenti laser a semiconduttore. Le caratteristiche specifiche che si richiedono sono quindi una potenza lineare non inferiore a 30 W/cm (arrotondato in eccesso per includere piccole dispersioni termiche e un rendimento di trasferimento stimato intorno al 92%) e una regione spettrale di emissione compresa tra 800 e 970 nm. La scelta è ricaduta su dispositivi pilotati in corrente, ovvero che ricevono dall'alimentazione una tensione sempre costante e variano la potenza in funzione della corrente in ingresso, obbedendo approssimativamente alla relazione

$$P_{laser} = (I - I_{soglia}) \times S$$

dove *I di soglia* è la minima corrente necessaria a generare un fascio laser mentre S è lo *slope*, ovvero il parametro di variazione della potenza per unità di corrente variata (considerato costante dal produttore). Essendo la potenza assorbita dal dispositivo calcolabile come il prodotto tra la corrente e la tensione (costante), è possibile misurare l'efficienza di emissione η_{laser} , rapporto tra la potenza ottica emessa e la potenza elettrica assorbita. Come si può vedere dalla **Figura 35** ottenuta sperimentalmente su uno dei dispositivi analizzati, l'efficienza aumenta con l'aumentare della corrente fino a raggiungere un massimo di circa 55% in prossimità della corrente massima ammessa dal dispositivo.



Figura 35: Potenza elettrica assorbita, potenza ottica del laser ed efficienza in funzione della corrente [27] *IFAC-CNR*

Considerando quindi la potenza ottica di 2610 W precedentemente calcolata e includendo il rendimento di trasferimento ($\eta_t = 92\%$) e il rendimento del dispositivo ($\eta_{laser} = 55\%$), si ottiene una potenza elettrica di 5163 W.

Come si è introdotto, **l'alimentazione** di queste sorgenti laser prevede correnti di decine di Ampere in DC e tensioni di circa 2 V. È pertanto necessario includere anche le perdite del sistema di alimentazione, che però dipende dal sistema di connessione delle sorgenti (combinazione in serie e parallelo) e dal numero di sorgenti. Variando queste caratteristiche si ottengono valori di tensione fino ad alcune decine di Volt e correnti di centinaia di Ampere. Considerando il sistema di connessione come dipendente dai parametri di alimentazione, si sono cercati sul mercato dispositivi di potenze comprese tra i 3 e i 6 kW di potenza massima, individuando efficienze di alimentazione tra 84 e 90%. Per effettuare i calcoli, si considera un valore di efficienza di alimentazione $\eta_{supply} = 85\%$ con il quale si ottiene una potenza del laser pari a 6075 W.

L'ultimo fattore da considerare nel riscaldamento a laser è il **sistema di raffreddamento** necessario a rimuovere la potenza elettrica che non viene emessa dal laser e che si trasforma in calore all'interno del dispositivo. La variazione di temperatura ammessa per la quale non si hanno danneggiamenti è pari a ±1°C. La potenza di raffreddamento P_{chill} è legata alla potenza che si necessita dissipare P_{diss} attraverso l'efficienza frigorifera η_{chill} . La potenza da dissipare è dell'ordine dei 3 kW termici, particolarmente bassa se confrontata con i dispositivi trovati sul mercato (4,2 – 7 kW). Da un'analisi dei prodotti individuati, si è scelto un valore di efficienza frigorifera η_{chill} = 3.

È possibile quindi calcolare la potenza di raffreddamento

$$P_{chill} = P_{ottica} * \frac{1 - eta_{laser}}{eta_{laser} * eta_{chill}} = 775W$$

Il fabbisogno totale di energia elettrica considerando il sistema di raffreddamento sommato al laser diventa pari a **6850W**.

In termini di energia specifica, la quantità di energia necessaria per trattare 1 mq di pannello fotovoltaico, considerando una velocità v=0.32m/min (valore ottenuto nei test), è pari a:

$$\frac{E}{m^2} = \frac{P_{totale}}{v} = 1.29 * 10^6 \frac{J}{m^2} = 0.359 \frac{kWh}{m^2}$$

Considerando inoltre un peso medio di circa 10 kg/m², si ottiene un fabbisogno energetico di **35.9 kWh/ton**. Questo risultato include, però, solo esclusivamente il sistema globale del laser (comprensivo di tutte le perdite e delle componenti abbinate al suo funzionamento), ma non include invece altri sistemi di movimentazione del pannello, quali nastri trasportatori o simili.

Per quanto riguarda il montaggio della struttura, i tecnici dell'IFAC hanno elaborato un progetto su piccola scala con 8 sorgenti laser di tipo Jenoptics, modello JDL-BAB-50-47-880-TE 100-2.0d con una potenza di 100 W l'una per lavorare su una striscia di 20 cm. Per coprire tutta la striscia di 1 m si è calcolato di replicare il modello con 30 sorgenti. Per modellizzare il sistema si è fatto ricorso a ZEMAX

ver.10, un software specifico per la progettazione ottica. Grazie a un sistema di due lenti cilindriche si ottiene una distribuzione dell'irraggiamento lineare e omogenea sul piano del bersaglio.

In **Figura 36** sono riportati i due plot delle simulazioni ottenute con ZEMAX in cui si evidenzia la propagazione dei raggi dalle sorgenti laser e la distribuzione dell'intensità degli stessi sul piano del bersaglio. Il modello sviluppato rispetta le necessità di uniformità dell'irraggiamento.



Figura 36: Propagazione dei raggi laser dalle sorgenti al bersaglio (a) e distribuzione dell'intensità dell'irraggiamento sul piano del bersaglio (b) [27] IFAC-CNR

Nonostante il modello teorico funzioni, nel corso dei test svolti da IFAC emersero numerose difficoltà. L'irregolarità del materiale da trattare è ciò che maggiormente rende difficoltoso il distacco delle due frazioni. In particolare, la **frammentazione del vetro** provoca discontinuità nel taglio, oltre alla difficoltà nel direzionare la traiettoria della lama, la quale spesso invade la zona del silicio provocandone il distaccamento dal backsheet.



Figura 37: campione del distacco parziale del vetro dal sandwich [27] IFAC-CNR

Come si può vedere dalla **Figura 37**, in circa il 50% della superficie trattata non avviene il corretto distacco del vetro dal silicio (lettera A nell'immagine). Sono numerose infatti le zone in cui il backsheet viene reciso dalla lama provocando il distacco del sandwich che rimane incollato allo strato di EVA e ai frammenti di vetro. Uno studio approfondito del posizionamento della lama di acciaio dovrebbe risolvere in parte il problema.

Un secondo problema riscontrato è legato alla **presenza delle piste conduttrici di metallo**. Essendo infatti riflettenti alla radiazione delle sorgenti laser, non assorbono il calore necessario a rammollire l'EVA, creando rallentamenti e discontinuità nel taglio. Quando le piste sono parallele alla direzione del nastro, sono responsabili dell'affondamento della lama nello strato di silicio, rallentando il processo e riducendo drasticamente la qualità del taglio. Quando invece le piste sono parallele al fascio laser, provocano il blocco del distacco; in questo caso quindi, bloccandosi il processo, il fascio laser irradia eccessivamente l'EVA ed il backsheet, determinandone spesso la rottura dovuta alla forza di trazione necessaria all'avanzamento.

L'ultimo problema irrisolto risultano essere i **margini esterni del modulo** dove, in assenza di silicio, non è possibile riscaldare l'EVA e quindi permetterne il distacco.

Come si è notato dalle due esperienze precedenti, le microonde sono in grado di riscaldare solo i filamenti metallici mentre il laser riscalda unicamente il silicio. Combinando le due tecniche in un sistema **microonde-laser**, a livello teorico si può pensare di ottenere un riscaldamento omogeneo del sandwich. L'impianto pilota prevedeva un riscaldamento primario con le microonde che avrebbero portato i metalli a circa 120-130°C, mentre i raggi laser avrebbero in seguito scaldato l'EVA a 80-120°, intervallo di temperatura ideale per il distaccamento. In questo modo si sarebbe permesso, almeno in linea teorica, di risolvere il problema della discontinuità nel taglio dovuto ai conduttori metallici osservato nelle sperimentazioni con fasci laser.

SASIL propose a numerose società del settore di collaborare nella realizzazione di un impianto pilota con il quale iniziare la sperimentazione di tale sistema ibrido, trovando anche appoggio da parte del CNR e dell'Università di Tor Vergata. L'esito negativo della ricerca del partner portò però ad abbandonare la soluzione [63].

Come si è introdotto, durante la trattazione della sorgente laser, anche per la **radiazione infrarossa** occorre analizzare lo spettro di assorbimento delle varie componenti per poter capire quali di queste si riscaldano e in quali finestre di lunghezza d'onda. L'ideale sarebbe ottenere allo stesso tempo un assorbimento massimo dell'EVA e minimo per il vetro [63]. Non sono stati trovati però report conclusivi delle sperimentazioni in questo ambito.

Un'ulteriore alternativa è costituita dal **riscaldamento elettrotermico** sviluppato dall'Università di Padova [24] sempre nell'ambito della de-laminazione di un modulo in silicio cristallino. Il processo studiato sfrutterebbe la generazione di calore per correnti indotte nei materiali

dielettrici sottoposti a un campo magnetico alternato. Come nei casi precedenti, l'obiettivo finale è quello di ottenere un riscaldamento selettivo differenziato per l'EVA e il silicio. Alcuni test esplorativi in laboratorio confermano la possibilità di ottenere in questo modo il distacco di back sheet e vetro [24].

5.4 Fase I – Prototipo brevettato da SASIL

Grazie alle conclusioni ottenute nelle sperimentazioni citate, il 16 settembre 2015 SASIL brevettò il macchinario per il distacco del vetro dal laminato per pannelli in silicio mono e policristallino [20].

Grazie agli studi effettuati sul comportamento delle reazioni di reticolazione dell'EVA, fu possibile individuare i tempi di operazione e gli intervalli di temperatura necessari per raggiungere un rammollimento che agevolasse il distacco senza però incorrere in un completamento della reticolazione delle catene polimeriche, con conseguente perdita di efficienza del processo. In **Figura 39** è mostrato lo schema impiantistico del macchinario oggetto del brevetto, mentre in **Figura 38** vi è una foto del prototipo ultimato e collaudato presso la sede di SASIL a Brusnengo (BI).



Figura 38: foto del prototipo per il distacco del vetro realizzato da SASIL



R1-2: lampade a infrarossi P1-4: piastre contrapposte RM: rullo motore RF: rullo folle T: sensori di temperatura R3: riscaldatore a fluido diatermico P: posizionatore mobile C: coltello battente

D: distanziatore mobile
C1: film della lama del coltello
SS: misuratore di spessore
2: base di appoggio
3: strato superiore del modulo
5: strato inferiore del modulo
15: frammenti di vetro separati

Figura 39: schema impiantistico del macchinario [20]

Per il riscaldamento dell'EVA si optò per un sistema di due lampade a raggi infrarossi (R1 e R2 nello schema) che lavorano a due differenti frequenze, comprese tra 1000 e 2500 nm. Essendo il vetro trasparente a queste frequenze, si risparmia energia termica andando a riscaldare direttamente l'EVA e inoltre per conduzione si instaura un gradiente di temperatura che facilita il distacco degli strati $(\Delta T \approx 20-25^{\circ}C \text{ tra vetro e sandwich})$. Le potenze erogate dalle lampade e dal riscaldatore a fluido diatermico (R3) sono controllate da una centralina che, attraverso dei sensori (T), esegue un monitoraggio continuo del processo in modo da rimanere nell'intervallo di temperatura ottimale al distacco. Il controllo della distribuzione di temperatura è importante anche per evitare che lo strato del back sheet subisca un rammollimento eccessivo, che si è osservato provocare problemi di continuità nel processo. Il pannello, inserito nell'alimentazione del macchinario con il vetro rivolto verso il basso, è infatti messo in moto da due rulli motori (RM1 e RM2) i quali fanno presa sulla superficie superiore costituita dal back sheet. Un ulteriore sistema automatico di controllo riceve il segnale dal misuratore di spessore (SS) e regola la distanza tra coltello e profilato attraverso il distanziatore mobile (D), la velocità di alimentazione dei rulli motori, la frequenza di vibrazione del coltello e la posizione del modulo con il posizionatore mobile (P). Il posizionamento della lama del coltello è quindi uno dei parametri che cambia continuamente a seconda della tipologia di modulo in alimentazione. In generale, per spessori dai 2,5 ai 4 mm, questo parametro oscilla tra i 2,47 e i 3,92 mm (considerando lo 0 sul piano del vetro).

Il distacco del vetro avviene sotto forma di frammenti di vetro (15) dell'ordine del millimetro, con un recupero totale di circa 98-99% in massa di tutto il vetro presente sul laminato. Nonostante questi frammenti siano principalmente costituiti da vetro, talvolta per imprecisione del macchinario il coltello invade lo strato di EVA intaccando la superficie della cella. Per scongiurare la presenza di frammenti di silicio nel vetro recuperato, il flusso di frammenti viene sottoposto al vaglio di un separatore ottico, il quale individua sul nastro trasportatore gli eventuali granuli di silicio e li rimuove attraverso un getto di aria. Vista la scarsa precisione di questa strumentazione, si stima che per ogni granulo di silicio rilevato dal sensore ottico si perda una superficie di circa 1-2 cm² del vetro transitante sul nastro. Questo passaggio è obbligato in quanto, secondo l'esperienza di SASIL, i frammenti vetrosi, per essere riciclati nella produzione di vetro a bassissimo tenore di Fe₂O₃, devono presentare un inquinamento da silicio metallico inferiore ai 5 ppm. Nell'analisi LCA del processo FRELP [62] la perdita di vetro contaminato destinato in discarica è stimata al 2%, per un totale di 14 kg ogni 1000 kg di pannello trattati.

Di seguito vengono presentati i risultati di due sperimentazioni condotte con due diversi moduli, entrambi caratterizzati da vetri a basso tenore di ferro (Fe₂O₃ < 0,02%).

	Test 1	Test 2	
Lunghezza striscia di provino (m)	36,5		
Temperatura sandwich (°C)	105 - 110		
Temperatura vetro (°C)	80 - 85	90 - 95	
ΔT (°C)	25 - 35	15 – 25	

Durata della prova (min)	62	62	
Vetro in ingresso (kg)	91,1	63,8	
Vetro in uscita (kg)	88,8	61,6	
Efficienza di recupero vetro (%)	97,48	96,55	
Qualità vetro ottenuto	ottima, silicio assente	buona, silicio assente	
Stato del backsheet	Consono all'impiego		
Produzione di vetro	90 kg/h \rightarrow 2,16 ton/d	63,8 kg/h \rightarrow 1,53 ton/d	

 Tabella 7: riassunto risultati dei test condotti sul prototipo del macchinario brevettato [20]

Complessivamente va evidenziato un'efficienza di recupero sperimentale del vetro intorno al 97%, in entrambi i casi con una qualità granulometrica e di purezza tali da permettere il reimpiego in vetrerie di vetro cavo e piano. Durante le sperimentazioni, dopo 30 min e 50 min furono prelevati due campioni dei frammenti di vetro. L'analisi granulometrica dei 4 campioni viene riassunta in **Figura 40**, nella quale si osserva la distribuzione cumulata in percentuale in massa in funzione delle dimensioni dei frammenti. Si può notare che circa il 90% del vetro ottenuto ha dimensioni superiori ai 800 µm e solo l'1% inferiore a 200 µm.



Figura 40: cumulata percentuale della distribuzione granulometrica del vetro. Rielaborazione personale a partire dai dati del brevetto [20]

5.5 Fase II – Trattamenti termici del sandwich

Una volta ottenuto il distacco del vetro dal sandwich, è necessario provvedere alla separazione dei film plastici che avvolgono il wafer. Le due alternative sono il **trattamento chimico**, ad esempio attraverso l'utilizzo di acido nitrico, oppure un **trattamento termico** [25].

Fin dagli anni '90 infatti vennero effettuati alcuni test di combustione del sandwich che evidenziarono però problemi di carbonizzazione dei polimeri organici, in seguito accantonati da alcuni a favore della pirolisi in ambiente inerte [47].

Seppur si tratti di un processo che richiede molta energia, buona parte dei processi di riciclo di moduli PV incontrati in letteratura scientifica per questa fase impiegano un trattamento termico [25, 21, 47, 49, 24].

Inizialmente, le linee guida del progetto FRELP prevedevano una fase di pirolisi per separare i materiali polimerici (EVA e backsheet) dai metalli con produzione di combustibili [65]. La **pirolisi** è una tecnologia molto impiegata nello smaltimento dei rifiuti plastici difficili da separare o depolimerizzare meccanicamente [66] [67]. Risulta molto usato soprattutto per trattare film sottili multistrato dove spesso è impossibile differenziare le varie plastiche originali, come ad esempio gli imballaggi per alimenti [68]. Il processo di pirolisi consiste nel sottomettere il provino a temperature moderatamente alte (circa 500°C a 1-2 atm) in ambiente inerte (generalmente Ar o N₂) e in assenza di ossigeno [25]. Grazie all'elevata temperatura, è possibile frammentare termicamente le microstrutture polimeriche scomponendole in molecole più elementari, le quali si liberano durante la reazione a formare prodotti solidi, liquidi o gassosi [68]. Ad oggi in Europa la pirolisi è impiegata per i polimeri più comuni (PE, PP, PS e PVC), che da soli rappresentano più dell'80% della produzione di rifiuti plastici, anche se il trattamento di grandi volumi di rifiuti rimane economicamente svantaggioso se confrontato con l'incenerimento [67] [68].

Prevedere a priori il processo di pirolisi di un mix di plastiche può essere molto difficile per via della complessità delle reazioni di degradazione e le proprietà dei prodotti ottenuti possono variare notevolmente in funzione dei reagenti [69]. Tra le plastiche più comuni, il PVC (*polivinil cloruro*) presenta delle complicazioni alla pirolisi. L'alta densità del polimero rispetto alle altre plastiche fa sì che vi sia sempre una frazione residua nel reattore. La presenza del cloro, inoltre, determina la formazione di acido cloridrico (HCl), altamente corrosivo che impone numerose accortezze aggiuntive nella manutenzione dei reattori. La presenza di tale acido, inoltre, compromette la qualità del prodotto finale che deve essere quindi depurato e, se non rispetta i severi limiti di concentrazione, non può essere impiegato come combustibile [68].

Altri studi di pirolisi su moduli fotovoltaici sono riportati in letteratura scientifica.

Nelle conclusioni presenti nel brevetto [20] SASIL riporta che la reazione di distacco completo dell'EVA per pirolisi in ambiente inerte si ottiene in un tempo di 90 minuti alla temperatura di circa 520°C.

Dias et al. (2012) [25] condussero un test per valutare il rendimento di eliminazione dell'EVA e delle altre plastiche dal sandwich di c-Si attraverso una pirolisi. Prima di effettuare il test, un'analisi FTIR (*Fourier Trasform Infrared Spectroscopy*) fu condotta su una porzione di backsheet e di strato incapsulante prelevati dal modulo analizzato con lo scopo di identificare le tipologie di polimeri presenti. L'analisi delle bande di assorbimento confermarono che lo strato incapsulante era composto da un film di EVA, mentre il back sheet consisteva in un multistrato di PVF (*polivinil fluoruro*, commercializzato come TEDLAR[®]), PET (*polietilene tereftalato*) ed EVA. I due campioni di plastiche furono sottoposti separatamente a uno studio TGA (*Thermo Gravimetric Analysis*) per pirolisi con innalzamento della temperatura di 10°C/min in atmosfera di azoto, ottenendo come risultato una degradazione completa di entrambi [25]. Come si può osservare dalla Figura 41, le temperature limite al quale si ottiene la degradazione completa sono rispettivamente 500°C per l'EVA e circa 600°C per il back sheet. Altri studi riportano temperature limite rispettivamente di 400°C e 330°C [49], 450°C per l'EVA [24].



Figura 41: TGA per l'EVA (a) e per il back sheet (b) [25] Copyright: ©2016 Elsevier

L'andamento della TGA dell'EVA è confermato anche da altri studi [47] che riportano la stessa gobba intorno ai 400°C. Lo studio di Dias et al. prosegue con diversi test TGA con le stesse condizioni di pirolisi su 3 campioni di frammenti di sandwich di pezzatura differente, ricavati tramite più passaggi di fresatura. I risultati dimostrano che:

- una pirolisi di 30 minuti a 500°C ottimizza il distaccamento della massa polimerica con un rendimento di rimozione >99% in massa;
- un tempo maggiore di 30 minuti (testato su 1 ora) non aumenta il rendimento di rimozione delle plastiche;
- durante la fase di fresatura gran parte dei residui plastici rimane concentrato sui frammenti di pezzatura maggiore, nei quali si osserva, infatti, la maggior perdita di peso durante la pirolisi.

Lo studio non entra nel merito dei prodotti generati dalla pirolisi e della loro composizione.

Per avviare i primi test di sperimentazione di pirolisi e combustione, SASIL si rivolse a INNOVHUB Stazioni Sperimentali per l'Industria, Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili (SSC), con sede a Murano. Il test effettuato evidenziò il problema della presenza di composti fluorurati nei gas prodotti, con conseguenti complicazioni nel loro trattamento.

La presenza di fluorurati e clorurati nei prodotti di pirolisi ne impedisce però l'utilizzo come combustibile in applicazioni secondarie, motivo per il quale SASIL fu costretta a considerare l'opzione della combustione diretta. La presenza di fluoro nei gas di combustione può essere infatti facilmente controllata dai sistemi di abbattimento delle emissioni, risolvendo almeno per il momento il problema. L'impianto di pirolisi di SASIL, inoltre, non può essere autorizzato al trattamento di plastiche contenenti fluoro (il Tedlar del back sheet in questo caso), e per tale motivo l'Azienda ha deciso di effettuare questa fase presso un inceneritore specializzato terzo [70]. Come ulteriore alternativa, SASIL contattò un'azienda titolare di un brevetto per il distacco del back sheet tramite l'azione di un solvente organico [71], eliminando così il problema della combustione del Tedlar. Il sandwich composto di soli metalli ed EVA potrebbe quindi essere sottoposto a pirolisi all'interno dello stesso impianto di SASIL.

Per il momento l'Azienda ha però optato per una termovalorizzazione presso un impianto specializzato. Quella che considera il distacco del back sheet verrà però ripresa nel capitolo 6 nell'ambito delle sperimentazioni proposte in questo elaborato.

Per concludere, si osservò che la combustione completa dell'EVA era ottenibile in un tempo di circa 60 minuti a una temperatura di 540°C, con surriscaldamenti localizzati sulla superficie della cella per via delle reazioni esotermiche. I test di trattamento termico, inoltre, provocano la dispersione di ioni metallici all'interno del wafer di silicio, imponendo quindi ulteriori trattamenti chimici sulle ceneri [20].

5.6 Fasi III e IV – Recupero silicio e metalli dalle ceneri

Le sperimentazioni delle fasi III e IV furono condotte da SSV (per ulteriori informazioni oltre a quanto qui riassunto, si rimanda al seguente report [70]).

Una volta condotto il test di combustione su varie tipologie di pannelli, SSV condusse alcuni test di caratterizzazione delle ceneri ottenute attraverso analisi al microscopio elettronico a scansione e analisi chimiche tramite XRF (X-Ray Fluorescence), ICP-MS (Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometer) e ICP-OES (Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spetrometer). I risultati di queste ultime (riportati in Tabella 8) evidenziarono la presenza di numerosi composti metallici, in quantità differenti a seconda del modulo di provenienza, e di ulteriori frammenti di vetro residui non eliminati nella fase I.



Figura 42: immagini al microscopio elettronico a scansione su frammenti metallici nei campioni di ceneri [70]

Una volta individuati i metalli presenti, SSV condusse un'indagine bibliografica per identificare le migliori tecniche disponibili per massimizzare i rendimenti di recupero dei singoli metalli e ridurre al minimo i prodotti di scarto. Nel corso di alcuni test di laboratorio, si optò per un trattamento di **lisciviazione acida** con acido nitrico al 32,5% (soluzione 1/1 di HNO₃ al 65% e acqua distillata), alla temperatura di 50°C per 3 ore complessive, che permisero di ottenere approssimativamente i rendimenti di separazione riportati in Tabella 8, separati sotto forma di nitrati metallici in fase liquida. L'alternativa rappresentata dalla soluzione di idrossido di potassio (KOH) al 6% riportò scarsi risultati e fu accantonata. La fase solida in uscita è costituita principalmente di silicio metallico e vetro (che non prendono parte alla reazione) e tutti i residui che l'acido nitrico non riesce a portare in soluzione (composti dell'ARC, residui metallici, ...). La fase liquida sarà invece costituita da acido nitrico, acqua distillata e nitrati metallici, principalmente di argento, alluminio, rame, stagno e piombo.

Metalli	Campioni di ceneri %w		Rendimenti separazione %w		
	Α	В	С	HNO ₃	КОН
Al	12.1	7.6	19.3	50	50
Fe	0.07	0.08	0.02	-	-
Ti	0.72	0.28	0.2	-	-
В	-	0.33	0.31	-	-
Р	0.03	0.034	0.006	-	-
Ba	0.04	0.0053	0.038	-	-
Си	0.04	1.32	0.23	100 ¹⁶	-
Bi	0.2	0.3	1.6	50	-
Sb	0.04	0.0083	0.011	-	n.d.
Pb	0.15	0.52	0.4	30	n.d.
Sn	0.16	0.03	0.028	10	30
Zn	0.02	0.05	0.028	-	-
Ag	1.1	1.74	1.77	100	-
Si	82.5	87.7	76.1	-	-

 Tabella 8: caratterizzazione chimica di 3 campioni di ceneri provenienti da moduli differenti e risultati sperimentali dei rendimenti di separazione (n.d.= non definibile). Fonte: SSV [70]

Successivamente furono condotti alcuni test per il recupero dei metalli pregiati (Ag e Cu) presenti nei nitrati metallici provenienti dalla lisciviazione con acido nitrico. Senza entrare nel merito delle sperimentazioni, per il processo di **separazione per elettrolisi** si scartò l'opzione dell'ammoniaca in favore di una diluizione dell'acido nitrico. I test riportarono un rendimento di recupero dell'argento di 83.7%, 61.1% e 96,35%, con differenti complicazioni e problematiche come l'interferenza del rame nella fase di accumulo al catodo. In generale il processo di separazione e recupero dei metalli risulta complicato e, stando al materiale a mia disposizione, presenta ancora oggi alcune problematiche irrisolte. Sebbene sia realizzabile, per poter ottenere dei rendimenti di recupero affidabili, il processo necessita ancora di ulteriori sperimentazioni, soprattutto su scala industriale. I risultati fino ad oggi ottenuti sono infatti relativi a piccole campionature e considerate non rappresentative dell'effettivo processo finale.

Per avere però un'idea generale dei rendimenti di recupero, con questo trattamento SASIL stima di poter ottenere un **recupero del 100% del silicio cristallino con purezza intorno al 98%**, con residui di vetro e metalli (quindi commercializzabile come silicio di grado metallurgico). Per ragioni cautelative questa percentuale verrà considerata intorno al 95% nell'analisi economica preliminare (paragrafo 7.1).

¹⁶ Tale risultato deriva da un test a parte eseguito su un campione più ricco di rame.

Partendo da questi risultati sperimentali in laboratorio si elaborò la linea di trattamento, il cui diagramma di flusso semplificato viene riportato in Figura 43. Le fasi III e IV prevedono, infatti, un insieme di trattamenti chimici e fisici sulle ceneri della combustione per il recupero di silicio, argento, alluminio e rame e per la neutralizzazione della soluzione rimanente. Le ceneri, circa 44 kg/h per 1000 kg/h di pannelli smaltiti (vedere Figura 29), vengono inserite in una cilindraia che macina i granuli rimanenti, i quali passano alla fase di vagliatura che permette di separare i frammenti delle connessioni elettriche in alluminio metallico (tabbing e bussing ribbons), stimato intorno al 6-8% della massa di ceneri entranti. Il flusso di alluminio stimato è di 2,7 kg/h [45], pari circa al 50% [62] di quello presente nel flusso originale. Dopo la setacciatura, le ceneri passano nuovamente ad un trattamento termico a 900°C in un forno a induzione per ottenere l'ossidazione completa dei metalli; in seguito entrano nel reattore di lisciviazione acida con la soluzione di acido nitrico al 32,5%, dove parte dei metalli passano alla fase liquida sotto forma di nitrati metallici. La fase solida che non lega con l'acido, consistente principalmente in silicio e vetro, viene lavata in un filtro in depressione con acqua distillata e quindi separata (flusso 14). La fase liquida viene ricircolata in modo da facilitare la reazione mentre un flusso viene spillato e sottoposto a più passaggi di elettrolisi, dove l'argento e il rame, presenti sotto forma di nitrati, si depositano sui catodi in fase metallica e possono così essere recuperati. La soluzione altamente acida e contenente ancora numerosi nitrati metallici viene neutralizzata tramite una soluzione di idrossido di calcio e acqua, con formazione di nitrato di calcio e idrossidi metallici. La miscela neutralizzata viene quindi ulteriormente sottoposta a un passaggio di separazione in filtropressa.

La frazione di nitrati di calcio, qualora rispetti i vincoli normativi, è destinata all'impiego in agricoltura mentre i fanghi, ricchi di idrossidi metallici, sono destinati a discarica in quanto rifiuti speciale non recuperabili.



Figura 43: diagramma di flusso delle fasi III e IV del progetto FRELP. Fonte: documentazione SASIL

5.7 Analisi LCA del progetto FRELP

Nel marzo 2016 fu pubblicata dal JRC (*Joint Research Center*) un'analisi LCA sull'intera linea di trattamento elaborata dal progetto FRELP, i cui risultati sono reperibili nel report finale [62] e un articolo reperibile in letteratura [32]. I limiti del sistema considerato e i vari flussi di massa ed energia sono riportati in **Figura 44**. Tali valori fanno riferimento a 1000 kg di pannelli in ingresso alla fase I e coincidono infatti con lo schema a blocchi riportato in **Figura 29**.



Figura 44: limiti del sistema dell'analisi LCA del progetto FRELP [32] © Autori (CC BY-NC-ND license)

Dai risultati riportati in **Figura 45** e **Figura 46** emerge che le fasi del processo con più peso nell'impatto ambientale sono il trasporto via gomma dei pannelli fino all'impianto di trattamento (da 10% al 80% a seconda della categoria considerata), la fase di incenerimento e i trattamenti chimici di recupero dei metalli [32]. Risulta quindi che la fase di trasporto sia la più problematica da un punto di vista ambientale e, considerando la distribuzione diffusa sul territorio degli impianti fotovoltaici, molto complicata da quantificare. I benefici ambientali del recupero delle materie prime sono stati esclusi dallo studio e non è quindi quantificato il risparmio di materie prime ed energia dato dal riutilizzo di questi materiali [32]. Lo studio conclude suggerendo che delle modifiche nel processo produttivo dei pannelli volte a facilitarne il trattamento a fine vita porterebbero a delle riduzioni considerevoli nell'impatto ambientale. Si suggerisce in particolar modo l'eliminazione dell'utilizzo di plastiche contenenti fluoro (PVF e Tedlar nel back sheet) che, come visto dagli studi di SSC (paragrafo 5.5), comportano limitazioni nei trattamenti termici per ragioni ambientali.



Figura 45: Contributi di ogni fase del processo FRELP nelle varie categorie di impatto. Fonte: [32] © Autori (CC BY-NC-ND license)



Figura 46: Contributi specifici delle fasi III e IV nelle varie categorie di impatto [32] © Autori (CC BY-NC-ND license)
6. Sperimentazioni sul sandwich

6.1 Considerazioni generali

Già dalla fine degli anni '90 si cominciarono ad esplorare vie per il recupero del silicio dai pannelli PV. Il costo del solo wafer costituiva, infatti, circa la metà del totale di tutte le materie prime e il riciclo prometteva per il futuro interessanti risparmi economici ai produttori [47].

Il processo di purificazione del silicio è complesso e dispendioso, in termini economici, ambientali ed energetici [9]. Il polysilicon ha ovviamente un prezzo di mercato maggiore rispetto al silicio di grado metallurgico, che però negli ultimi anni ha subito una notevole decrescita grazie allo sviluppo del settore. In **Figura 47** viene proposto un esempio dell'andamento medio del prezzo di vendita (ASP, Avarage Selling Price) del polysilicon per un'azienda produttrice cinese. È evidente come il prezzo può subire variazioni importanti nel corso dei semestri in funzione della domanda e andamenti di mercato, e della concorrenza [72]. È quindi complicato fare previsioni a lungo termine del prezzo, anche se è evidente come esso si stia progressivamente abbassando negli anni. A seconda delle caratteristiche di purezza e di tipologia di frazione residuale, il silicio metallico viene categorizzato in classi differenti (2202, 3303, ...) [73]. Secondo altre fonti, invece, il mercato del silicio come materia prima si divide in silicio metallico, polysilicon, triclorosilano e polveri, sempre in riferimento alla purezza e composizione chimica [74].



Figura 47: esempio di andamento del prezzo di vendita medio trimestrale di polysilicon del produttore cinese Daqo New Energy [72] Copyright: © Solar Media Limited 2018



Figura 48: grammi di polysilicon necessari per unità di potenza installata (a) e variazione annuale con contributo percentuale (b) [75] Source: Manufacturing & Technology report, August 2018 © PV-Tech & Solar Media Ltd, September 2018

Risulta quindi evidente come sia importante per i produttori di moduli sfruttare al meglio questa materia prima limitandone gli sprechi.

Come approfondito nel paragrafo 3.3, il processo produttivo dei wafer di c-Si prevede una fase di *slicing* in cui il lingotto viene tagliato simultaneamente da un sistema di seghe multi-filo. Lo spessore del diametro dei fili è il principale fattore che determina la perdita di massa (*kerf loss*). Con un valore dell'ordine dei 150-180 µm, si osserva una perdita in massa tra il 30% [14], 40% [19] o 50% [20] del silicio.



Figura 49: fase di taglio del wafer e formazione di polveri di silicio [14] Copyright: ©2014 Elsevier

Nella fase di taglio si aggiunge una miscela di glicole polietilenico (PEG) con aggiunte di carburo di silicio (SiC) o diamante per aumentare l'abrasione e facilitarne l'avanzamento [14, 19]. Una miscela comune prevede un 48% di SiC e 52% di PEG. Come risultato del taglio quindi, le polveri di silicio generate dall'azione meccanica dei fili si mischiano all'impasto viscoso (*slurry*) fino a circa il 10% [14]. Per ragioni economiche sono state sviluppate alcune tecniche per recuperare il silicio dall'impasto, processo complicato viste le proprietà simili di Si e SiC e soprattutto per la pezzatura

dell'ordine del micron o inferiore [19]. Per questo motivo alcuni semplici processi di separazione gravimetrici come la centrifugazione in mezzo ad alta densità non sono efficaci e si sono dovute elaborare strategie innovative [14, 19]. Una panoramica dettagliata dei processi attuabili può essere consultata nella seguente pubblicazione [14].

Nell'ambito dei moduli a fine vita in c-Si, numerosi studi sono reperibili in letteratura scientifica relativi al recupero del silicio di alta qualità e metalli in generale. Nello specifico, il recupero del silicio e dell'argento sono particolarmente approfonditi per via del loro grande valore economico [76].

Dias et al. [77] in particolare approfondisce il caso dell'argento, trovato in quantità d circa 600 g/t (0,0006% in massa) sul totale del modulo intero. Lo studio prevedeva una macinazione meccanica del modulo seguito da una lisciviazione con una soluzione di acido nitrico al 64%. L'argento metallico passato sotto forma di nitrato di argento venne quindi trattato con una soluzione al 99% di cloruro di sodio, formando cloruro di argento. Questo procedimento venne ripetuto aggiungendo una fase di pirolisi a 500°C prima della lisciviazione, per ottenere un'eliminazione dei composti organici plastici. Dal confronto dei due casi si osservò che la pirolisi non favoriva il recupero dell'argento e venne pertanto scartata per via dei costi energetici. Il risultato finale fu un **rendimento di recupero del 94% dell'argento** totale presente nel modulo.

Tali risultati sembrerebbero promettenti se comparati con quanto riportato da Tao et al. [53], secondo i quali il metodo più utilizzato prevede una lisciviazione con acido nitrico, con recupero solo dell'86% dell'argento ma con una purezza del 99,999%.

Anche Kuczyńska-Łażewska et al. [76] approfondiscono la rimozione di questo prezioso metallo dal sandwich fornendo uno stato dell'arte dettagliato di varie tecniche e risultati fino ad ora ottenuti.

Lo studio prevede varie casistiche con variazioni delle concentrazioni delle soluzioni per la fase di etching (HNO₃ e NaOH) e delle temperature di esercizio, con risultati variabili a seconda dei casi. Lo studio cita anche l'opzione di un recupero dell'argento tramite riduzione fotocatalitica per poliossometallati (POM), efficienti per concentrazioni dai 3 ai 1300 ppm e con rendimenti di recupero dal 94 al 99,98%.

Relativamente al recupero dei metalli dalla soluzione acida, si afferma che l'elettrolisi risulta un'opzione valida per il recupero dell'argento, ma è efficiente (anche 98%) solo in presenza di grandi concentrazioni. Tali studi possono essere presi in considerazione nelle prossime sperimentazioni del processo FRELP.

Shin et al. [78] riportano uno studio più approfondito sul silicio e altri metalli, in particolare con il recupero diretto del wafer, reimpiegato nella fabbricazione di una nuova cella senza piombo.

Una volta ottenuto il distacco del vetro e dell'EVA con un trattamento termico, l'alluminio e l'argento presenti nella parte superiore e inferiore del sandwich furono separati con una lisciviazione con acido nitrico al 65% (5 min a temperatura ambiente) e idrossido di potassio al 45% (8 min a 80%). Lo strato sottostante di ARC (principalmente composto da SiN_x) fu sottoposto a un trattamento di *etching* con un solvente contenente acido fosforico in grado di reagire con il SiN_x (2 min a varie temperature, da 320 a 440 °C).



Figura 50: schema del trattamento chimico di recupero del wafer in silicio impiegato da Shin et al. [78] © 2016 Elsevier B.V.

Il wafer così ottenuto fu nuovamente immerso in una soluzione di idrossido di potassio allo 0,05% per eliminare le impurità residue del trattamento precedente. Tali wafer riciclati furono utilizzati quindi nell'assemblaggio di nuove celle fotovoltaiche che, sottoposte a test di controllo, presentarono caratteristiche elettriche e prestazionali equivalenti a celle nuove. Sebbene anche in questo caso si tratti di riciclo diretto dei wafer, i dettagli forniti sul tipo di trattamento chimico sono utili per studiare il caso del recupero delle polveri di silicio.

Tale studio partiva da una precedente pubblicazione degli stessi autori Park et al. [79], che riportava un procedimento e conclusioni simili, con alcune varianti procedurali e ottenimento finale di celle riciclate con proprietà elettriche analoghe a quelle nuove.

Kang et al. [21] riporta un caso di trattamento chimico simile a quello del progetto FRELP, operato infatti direttamente su frammenti di wafer. Una volta rimosso il vetro frontale con alcuni solventi organici, l'EVA fu eliminato con un distacco manuale e in seguito con una pirolisi (1 h a 600°C). I frammenti di cella così ottenuti furono sottoposti a un trattamento di *etching* con una soluzione contenente acido fluoridrico (HF), acido nitrico (HNO₃), acido solforico (H₂SO₄), acido acetico (CH₃COOH) e acqua distillata. Il tempo di reazione ottimale risultò pari a 20 min. Il miscelamento di un acido debole (HF) con altri forti (HNO₃ e H₂SO₄) faciliterebbe infatti la dissoluzione di metalli che altrimenti, in presenza di un singolo reagente, non si legherebbero. Anche l'aggiunta dell'acido acetico aumenterebbe il numero di reazioni. In

Figura 51 sono riportate due immagini dei campioni prima e dopo il trattamento chimico. Si può notare come gran parte dei metalli dell'ARC (SiO, SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃, ...) siano stati eliminati e il silicio ripresenti il suo colore argenteo originale.



Figura 51: frammenti di wafer prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento di *etching* [21]. © 2012 Elsevier Ltd.

Con questo trattamento chimico fu possibile separare dal silicio alcuni metalli come Sn, Zn, Pb, Ag, Fe, Ca e Al, i quali si ossidano passando in soluzione sotto forma di ioni. Nel complesso, con questo unico trattamento tutte le componenti delle connessioni elettriche (Ag e Al), dello strato ARC e della giunzione *p-n* furono rimossi. Un'analisi GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) condotta sulla soluzione acida riportò una concentrazione totale di metalli di 1887 ppm (0,0001887% in peso). Furono condotte altre analisi ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), EDX e controlli al microscopio elettronico a scansione (SEM) per analizzare i campioni prima e dopo il trattamento chimico. In conclusione, gli autori riportarono di aver ottenuto il recupero del 86% del silicio metallico al **99,999% di purezza**.

6.2 Analisi al microscopio del sandwich

Motivati dal differente prezzo di vendita del silicio metallico al variare della purezza, di seguito verranno presentati alcuni test sperimentali da me condotti per valutare la possibilità di ottenere dal processo FRELP un silicio metallico di maggior purezza rispetto all'attuale 98% stimato. Su mia personale proposta e con l'obiettivo di condurre ulteriori sperimentazioni, SASIL mi ha messo a disposizione un campione di modulo policristallino di circa 34 x 24 cm al quale era stato rimosso il vetro con il prototipo da loro brevettato. Tale campione è quindi da considerarsi rappresentativo di un sandwich in uscita dalla fase I e destinato a incenerimento.

Non è stato possibile risalire alla marca e modello di tale pannello, pertanto i dati di targa e le caratteristiche originali sono ignote.



Figura 52: provino di sandwich privato del vetro fornito da SASIL per le sperimentazioni

Su una frazione del provino ho operato un distaccamento manuale delle frazioni, per poter poi valutare la percentuale residua di plastiche e vetro nella frazione grossolana di frammenti di cella. Tramite un'eliminazione meccanica totale delle plastiche, si suppone che gran parte del vetro, aderente all'EVA, resti quindi separata dai frammenti di cella. Se ciò dovesse essere dimostrato, si suppone che il silicio, una volta sottoposto a lisciviazione come previsto da fase III, possa aumentare considerevolmente di purezza avendo eliminato tutta la parte vetrosa che non reagisce con l'acido nitrico. Se a seguito del distacco meccanico manuale si dovesse osservare anche una totale separazione delle plastiche, si potrebbe considerare la possibilità di mandare a inceneritore solamente la frazione polimerica con eventuali residui attaccati e non tutto il sandwich, con evidenti risparmi economici in seguito alla riduzione della massa da trasportare e incenerire.

Per ottenere un distacco meccanico non manuale delle frazioni del sandwich (operazione complicata, poco pratica e impensabile da adottare come scala industriale), ho condotto una seconda sperimentazione su una porzione del provino. Il test in questo caso consisteva nel trattare il sandwich con due solventi (etanolo e acetone) per provare ad ottenere il distacco fisico del back sheet e dell'EVA, in modo tale da imitare un procedimento simile al distacco manuale del test precedente da me effettuato ma replicabile su scala industriale.

I risultati ottenuti da queste sperimentazioni, uniti a quelli delle varie campagne di ricerca già condotte da SASIL e SSV discusse nel capitolo 0, potrebbero in futuro essere utilizzati come base di partenza per nuovi test finalizzati a migliorare la qualità del silicio e a farne aumentare quindi il prezzo di vendita.

Riassumendo le conclusioni delle sperimentazioni di SASIL, nell'ambito della fase di progettazione della fase III e IV del processo FRELP, SSV aveva condotto un'analisi approfondita di campioni di ceneri ottenute dalla combustione del sandwich a 600°C per 1 ora [22]. Tali ceneri furono

macinate per ridurne la dimensione e sottoposte a un trattamento di mineralizzazione con acido nitrico (HNO₃) e acido fluoridrico (HF). La soluzione ottenuta fu analizzata tramite una ICP-MS¹⁷ e una ICP-OES¹⁸ per ottenerne la caratterizzazione chimica completa. I risultati riportarono una presenza di silicio al 89,0%, alluminio al 9,50% e altri metalli in composizioni inferiori. I risultati completi sono riportati dettagliatamente in **Tabella 8** nel paragrafo 0. Da questi dati e dai rendimenti di eliminazione di argento, alluminio e rame osservati nei test di lisciviazione, si suppone di poter ottenere un silicio puro al 95-98%, con contaminazioni di frammenti di vetro e metalli residui.

Prima di procede con il distacco manuale del sandwich, si sono osservate al microscopio le sezioni trasversali e longitudinali per verificarne la stratificazione. Le prove furono svolte con un microscopio ottico all'interno del DISAT¹⁹ ma non fu possibile ottenere immagini chiare e definite. In **Figura 53** è riportata una delle immagini relativa alla sezione trasversale del sandwich, all'altezza del *ribbon*. Tale foto evidenzia la presenza di un doppio filamento di *ribbon*, rispettivamente uno anteriore a contatto con l'EVA e lo strato n del wafer (posizione frontale, visibile esternamente) e un secondo posteriore, a contatto con lo strato p del wafer e con il back sheet. Il *ribbon* anteriore è più spesso e riporta un colore argentato al centro e rossastro all'esterno, che in base alle pratiche più diffuse fa pensare ad un centro in alluminio ricoperto di rame. Il *ribbon* posteriore, invece, riporta un colore unicamente in rame. Un'altra cosa che emerge chiaramente dall'immagine è che gli strati polimerici e i metalli sono fortemente fratturati e mescolati tra loro, probabilmente anche in seguito alla notevole sollecitazione meccanica a seguito del distacco del vetro.



Figura 53: immagine ottenuta col microscopio ottico della sezione trasversale del sandwich

¹⁷ Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometer

¹⁸ Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer

¹⁹ "Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia" del Politecnico di Torino

Un'idea più chiara della sezione del sandwich viene fornita da SSV, relativa però a un campione differente sul quale hanno svolto le loro analisi [22]. Le foto riportate in **Figura 54** e **Figura 55** sono state ottenute con un microscopio elettronico a scansione (SEM, Scanning Electron Microscope), il quale permette di avere un'immagine più definita e anche di differenziare nel dettaglio le differenti frazioni. In **Figura 54** si può notare in bianco (A) la sezione del *finger* in argento.



Figura 54: immagine al microscopio elettronico ottenuta da SSV del profilo longitudinale della cella. Nel riquadro rosso è evidenziata la sezione del finger (A) [22]

In **Figura 55**, invece, è interessante notare la connessione elettrica tra il wafer in silicio e il *ribbon* in rame (D), consistente in un *busbar* in argento (C) e una saldatura in stagno e piombo (B). Nella sezione del wafer, invece, si può notare un sottile strato di materiale diverso (riquadro verde), probabilmente consistente in uno strato di alluminio usato come connettore elettrico. La caratterizzazione chimica delle componenti è riportata in **Tabella** 9.

Massa %	A	В	С	D
Ag	97		95	
Pb	2.5	30.5	4	
Cu	0.5	2.5	0	99.5
Si			0.5	0.5
Al			0.5	
Sn		67		

Tabella 9: risultati delle analisi ottenute da SSV delle frazioni Figura 55 e Figura 54.Fonte: [22]



Figura 55: immagine al microscopio elettronico ottenuta da SSV del profilo trasversale della cella. Nel riquadro rosso si evidenziano le connessioni elettriche tra il wafer e il ribbon (D) [23]

6.3 Test di distaccamento manuale del sandwich

In seguito all'analisi ottica, ho optato per valutare la purezza del silicio in assenza di combustione per evitare la degradazione termica e sondare alternative al processo proposto dal progetto FRELP. Ho deciso, quindi, di provare a smantellare manualmente una frazione di sandwich, di valutarne la complessità operativa per poi sottoporre i frammenti di silicio a test di caratterizzazione chimica. La separazione degli strati è stata operata a mano su un frammento di circa 7 x 7 cm e si sono separati rispettivamente i *ribbon*, i frammenti di wafer, l'incapsulante e il back sheet (vedere **Figura 56** e **Figura 57**). L'operazione nel complesso è stata più complicata del previsto a causa dell'elevata frammentazione del wafer e della difficile rimozione dei piccoli frammenti dall'EVA e in particolare dal back sheet. In questo caso si è proceduto lentamente per ridurre la quantità di residui polimerici nella frazione metallica. In totale l'operazione è durata circa 60 minuti.



Figura 56: risultato del distaccamento manuale delle varie frazioni del sandwich



Figura 57: frammenti di wafer ricavato dal distacco manuale del sandwich e utilizzato per i test

Della frazione di frammenti di wafer sono stati ricavati due campioni destinati a due trattamenti differenti:

- 1. **Trattamento termico**: con l'obiettivo di valutare e quantificare la presenza di residui polimerici sui frammenti di wafer.
- 2. Test di composizione chimica per via umida condotta da SSV per valutare con precisione la presenza di vetro nel provino e poter stimare la percentuale residua che si otterrebbe dopo una lisciviazione acida come previsto dalla fase III. Da questo processo si spera di ottenere una stima di inquinamento di vetro nella frazione uscente di silicio inferiore all'1%, o comunque minore del 2-5% previsto dall'attuale processo FRELP.

Il trattamento termico è stato condotto presso il DISAT, sia su campione di frammenti di wafer sia su dei residui di incapsulante (EVA) in modo tale da valutare la massa di metalli e silicio rimasta incollata alla plastica. Per individuare i parametri di esercizio con cui ottenere l'eliminazione completa sia dell'EVA sia delle plastiche componenti il back sheet, si è fatto riferimento ai test di combustione e pirolisi precedentemente riassunti (vedere ad esempio test di TGA in **Figura 41**). Per l'eliminazione completa dell'EVA si riportano parametri da letteratura scientifica:

- Combustione: 400 °C per 120 min [49], 450°C [24], 540°C per 60 min [20].
- Pirolisi: 520 °C per 90 minuti [20], degradazione praticamente completa a 500 °C per 60 min [25, 77].

Per l'eliminazione completa del back sheet si riporta invece:

- Combustione: 400 °C per 120 min (nel caso di Tedlar) [49], 650°C per 60 min [44, 56].
- Pirolisi: 600 °C [25].

Le velocità di incremento della temperatura trovata è di 10°C/min [25, 44, 56].

Considerando quindi questi valori, si è deciso di utilizzare un incremento di **10°C/min** fino alla temperatura di **650°C**, **60 minuti** totali di mantenimento a tale temperatura e poi raffreddamento fino a temperatura ambiente a 10°C/min. La fornace impiegata per il test è un modello Carbolite CWF 1300, con assenza di ricircolo dell'aria.

In Figura 58 e Figura 59 sono riportate le foto dei campioni prima e dopo il trattamento.



Figura 58: campioni prima del trattamento termico e crogioli piani in porcellana



Figura 59: campione di wafer e incapsulante in EVA prima (a e b) e dopo (c e d) il trattamento termico

In **Tabella 10**, invece, sono riportati i dati delle pesate dei campioni ed i risultati della perdita in massa osservata. Si può quindi concludere che sui frammenti di wafer analizzati la frazione polimerica residua sia pari allo 0,0005% in massa. Tale valore è però da considerare approssimativo in quanto molto vicino al limite di sensibilità della bilancia (10⁻⁴ g). Si può quindi concludere che non vi fossero componenti plastiche nel provino analizzato. Per quanto riguarda invece il campione di EVA, tale valore arriva al 90,28%, a prova del fatto che durante il distacco manuale circa il 10% dell'incapsulante è costituito da frammenti metallici rimasti incollati, pari quindi all'8,21% del totale della cella. È importante ribadire che questi risultati hanno solamente una funzione esplorativa e ci permettono di escludere la presenza di polimeri nei frammenti di wafer inviati a SSV per l'ulteriore analisi per via umida. Sarebbe opportuno approfondire lo studio con un numero maggiore di campioni in modo tale da ottenere risultati più rappresentativi e attendibili.

Massa (g)	Provino 1 – Frammenti Wafer	Provino 2 – EVA
Crogiolo	118,58	125,4174
Crogiolo + campione (prima del trattamento)	118,992	125,796
Peso campione	0,412	0,3786
Crogiolo + campione (dopo il trattamento)	118,9915	125,4542

Frazione polimerica	0,0005%	90,2800%
Peso residuo (metalli + vetro)	0,4115	0,0368
Perdita di peso (frazione polimerica)	0,0005	0,3418

Tabella 10: risultati delle misurazioni in massa dei campioni con calcolo della frazione polimerica di ognuno

Un secondo campione di circa 2 grammi di frammenti di cella fu inviato a SSV presso la loro sede di Murano per valutare il contenuto di vetro. Un'analisi XRF condotta da SASIL su un totale di 10 campioni di vetro temprato ricavati rispettivamente da 10 diversi modelli di moduli fotovoltaici, riporta la composizione media del vetro riassunta in **Tabella 11**, nella quale sono riportati solo i principali ossidi presenti (totale > 99,9% in peso).

Ossidi	% media composto
SiO ₂	71,5
Na ₂ O	14,73
CaO	8,11
MgO	4,17
Al_2O_3	0,89
Fe ₂ O ₃	0,011
Sb_2O_3	0,22
SO ₃	0,28
Totale	99,911

 Tabella 11: composizione (% in peso) chimica media del vetro temprato per uso fotovoltaico [23]

Per questioni tecnologiche, l'analisi chimica per via umida alla quale è sottoposto il provino di frammenti di wafer fornisce la percentuale di ossido di calcio, di sodio, di potassio e di magnesio. Vista la bassa concentrazione di ossido di potassio, questo composto verrà ignorato dal calcolo. Considerando la percentuale media di tali ossidi data da **Tabella 11** è possibile quindi calcolare la percentuale totale di vetro presente, attraverso la seguente relazione

% vetro nel campione =	% composto nel campione		
	% composto media nel vetro		

Ossidi	% media nel vetro	% composto nel campione	% vetro nel campione
Na ₂ O	14,73%	0,49%	3,33%
CaO	8,11%	0,29%	3,58%
MgO	4,17%	0,14%	3,36%
K20	-	< 0,003	-
	Valore	3,42%	

Tabella 12: risultati sperimentali ottenuti da SSV e percentuale di vetro calcolata

Per concludere, si può affermare che la quantità di vetro nel campione di cella è circa il 3,42%.

6.4 Test di distacco fisico di EVA e back sheet con solventi

Un secondo test è stato condotto su due campioni di sandwich, con l'obiettivo di valutare vie di de-laminazione dell'incapsulante e del back sheet alternative ai trattamenti termici. Come già emerso dai test di pirolisi condotti da SSV, la presenza di plastiche contenenti fluoro e cloro (PVF, PVC nel back sheet) impone vincoli ambientali stringenti nell'utilizzo e trattamento dei gas prodotti nel processo termico [45]. Per tale ragione SASIL ha optato per abbandonare la strada della pirolisi, più vantaggiosa per via della produzione di gas combustibili. Pur nell'opzione della combustione, rimane la necessità di un impianto specializzato, dotato delle autorizzazioni e tecnologie per trattare adeguatamente i fumi generati.

Se invece tramite un trattamento fisico-chimico si riuscisse a ottenere un distacco completo dei polimeri dal wafer, non solo si potrebbe evitare di procedere con la combustione, ma si potrebbero anche recuperare le frazioni polimeriche ottenute per cederle ad enti e aziende specializzate nel loro riciclo. Esistono, infatti, molte esperienze di recupero materiale di queste plastiche, come nella produzione di asfalti a partire da copolimeri di EVA [80] o come combustibile da pirolisi [66]. Anche il PE, PET e PVC eventualmente presente nel back sheet possono essere impiegati come fonte di combustibile da piroli [67] o gestiti separatamente in linee di trattamento apposite [81].

Nello studio già precedentemente citato di Kang et al. [21] si fa riferimento ad alcuni tentativi di dissoluzione di EVA e back sheet attraverso l'impiego di solventi organici, fra i quali vengono citati il 4-metil-2-pentanone, tricloroetilene, toluene, glicerolo, acetone, etanolo e altri. Lo studio riporta di aver ottenuto un distacco completo delle frazioni polimeriche dalla cella con un bagno di toluene a 90°C per 2 giorni.

A partire da queste considerazioni, ho provato ad ottenere lo stesso risultato con due soluzioni differenti a base di acetone ed etanolo, composti tra quelli citati da Kang et al. facilmente maneggiabili e reperibili. Il test è consistito nel ricoprire due campioni di sandwich da circa 4 x 4 cm con della carta assorbente imbevuta rispettivamente di **acetone** puro $(CH_3)_2CO$ (UN 1090) ed **etanolo** assoluto denaturato (UN 1993), entrambi prodotti da CARLO ERBA Reagents S.A.S.

In entrambi i casi i provini sono stati avvolti in un film di pellicola in modo tale da evitare l'evaporazione dei solventi. Nel caso dell'acetone, siccome questo è in grado di degradare anche la pellicola stessa, tra i due ho interposto un ulteriore strato di alluminio.



Figura 60: campioni prima del test di distacco del back sheet



Figura 61: campioni immersi nelle soluzioni, rispettivamente acetone (a) ed etanolo (b)

I campioni sono stati tenuti a temperatura ambiente per 42 ore, con i seguenti risultati:

- il provino con l'etanolo è rimasto totalmente integro, senza particolari facilitazioni del distacco di EVA e back sheet;
- il back sheet del provino con acetone, invece, si è facilmente staccato mantenendosi intatto e rilasciando però un leggero strato plastico di colore bianco sul fondo del wafer del sandwich (Figura 62). Altrettanto non si può però dire dello strato di EVA, il cui distacco risulta ancora difficoltoso per via della forte adesione con il wafer.



Figura 62: risultato del distacco del back sheet dal sandwich nel caso della soluzione a base di acetone

In conclusione, con la semplice applicazione di acetone ho ottenuto un distacco immediato di gran parte del back sheet, probabilmente consistente in Tedlar, vista l'elevata rigidezza. È pertanto concreta la possibilità di ottenere una de-laminazione fisica tramite solventi con l'obiettivo di eliminare componenti polimeriche ricche di cloro e/o fluoro e che possono complicare i processi termici. Avendo inoltre ottenuto facilmente un distacco completo dello strato rigido del back sheet (presumibilmente in Tedlar) apparentemente ancora in buone condizioni, è ipotizzabile un recupero materiale dello stesso per un riutilizzo sia in campo fotovoltaico sia in altri ambiti industriali.

Come nel caso della separazione manuale degli strati, questo test ha avuto come solo scopo quello esplorativo per sondare eventuali miglioramenti e modifiche del progetto FRELP. Con i risultati ottenuti, i promotori del progetto hanno elementi ulteriori per indirizzare la ricerca e le sperimentazioni in modo tale da valorizzare ulteriormente ogni singolo componente in termini ambientali, energetici ed economici.

7. Business Plan del progetto FRELP e previsioni di mercato

Degli esempi citati di strategie di recupero dei moduli fotovoltaici, pochi si soffermano sull'aspetto economico e sui benefici dell'investimento in questo campo. Di quelli che affrontano la tematica, uno studio italiano [48] riporta che, affinché il processo di trattamento e recupero su scala industriale sia sostenibile economicamente, occorre aspettare ancora 5-10 d'anni - almeno per quanto riguarda l'Italia e l'Europa - per avere le quantità minime di rifiuti da lavorare. Anche altri studi concordano nel ritenere che al momento sia ancora presto per investire nel settore [82]. Nelle considerazioni economiche sull'investimento iniziale e sul ritorno economico annuale, infatti, influiscono numerosi fattori difficilmente quantificabili e prevedibili, come l'andamento del prezzo del silicio metallico, la logistica dei trasporti dei rifiuti, la distribuzione geografica dei sistemi PV, i periodi di installazione e il dimensionamento della filiera. Inoltre, sovradimensionare gli impianti basandosi su stime di produzione di rifiuti PV errate può costringere l'azienda a lavorare sotto le condizioni di progetto, comportando costi aggiuntivi magari non preventivati nel Business Plan. Per poter valutare correttamente la convenienza della realizzazione del progetto FRELP, occorre pertanto:

- **svolgere un'analisi economica preliminare**, considerando capitale di investimento, flussi di cassa e ammortamento nel tempo per valutare il rischio intrinseco del progetto;
- prevedere l'andamento del mercato dei moduli a fine vita per capire da quale anno si avranno le quantità giuste di rifiuti tali da far partire l'impianto.

Le prime analisi svolte da SASIL nel 2016 portarono all'accantonamento momentaneo del progetto, in quanto ci si è resi conto che in Italia le quantità minime di rifiuti necessarie per ottenere un adeguato beneficio economico avrebbero avuto un ritardo importante rispetto a quanto stimato nel 2012 a inizio progetto. Allo scopo di aggiornare tali stime e fornire un elemento di valutazione in più, in questo capitolo verrà presentata una personale rielaborazione del Business Plan del progetto FRELP, frutto di una collaborazione diretta con SASIL e consistente in due scenari differenti, rispettivamente di recupero di silicio di grado metallurgico e di grado solare.

Nella seconda parte del capitolo, invece, verranno presentate alcune previsioni da letteratura scientifica della domanda di smaltimento di moduli fotovoltaici a fine vita, sia a livello globale sia nazionale. Alla luce delle considerazioni fatte su tali modelli, verrà proposto e discusso un modello frutto di una mia rielaborazione personale focalizzata sul mercato italiano e sui moduli in silicio cristallino, oggetto di interesse del progetto FRELP. Le varie considerazioni sui modelli tratti da letteratura scientifica e sulle stime dell'andamento del mercato fotovoltaico si concretizzano nell'elaborazione di quattro scenari differenziati. Il modello matematico è stato realizzato con i software Excel® e Matlab® attraverso l'elaborazione di uno script che, a partire dai dati di input di potenza annua

installata²⁰ (in MW) in una certa regione, riporta come output la domanda di smaltimento di moduli (in tonnellate) prevista anno per anno.

7.1 Business Plan

Un'indagine preliminare condotta da SASIL nel 2016 confrontò i costi e i benefici di tre impianti di trattamento con capacità differenti, rispettivamente 7000, 3500 e 700 ton/anno di moduli da trattare. A fronte di un capitale di investimento poco variabile, l'Azienda decise di optare per una capacità di **7.000 ton/anno**, pari a circa 350.000 pannelli/anno (considerando un peso medio di un modulo intorno ai 18-20 kg [23]). Come visto nel capitolo 0, il trattamento può essere diviso in 3 impianti che necessitano di apparecchiature e strumentazione differenti:

- Fase I: distacco di connettori, telaio di alluminio e lastra di vetro dal sandwich;
- Fase II: combustione del sandwich, eliminazione delle plastiche e recupero delle ceneri;
- Fase III e IV: lisciviazione acida ed elettrolisi per la separazione dei metalli.

Secondo le disposizioni fornite dall'Azienda, la fase I, III e IV saranno svolte direttamente da SASIL nel proprio stabilimento a Brusnengo (in provincia di Biella), con personale, allestimento della strumentazione e operazione dell'impianto totalmente a proprio carico. La fase II, invece, dovrà essere svolta presso un termovalorizzatore specializzato e dotato di un sistema adeguato di controllo delle reazioni di combustione, abbattimento delle emissioni e recupero energetico del calore generato. Per tale ragione e dietro accordo prestazionale, questa fase sarà delegata ad aziende terze specializzate nel campo.

Il Business Plan qui elaborato è frutto di confronto diretto con il sig. Ludovico Ramon, titolare di SASIL s.r.l., e verrà suddiviso in due porzioni separate relative ai due impianti in cui si svolgeranno processi differenti e indipendenti tra loro nel tempo e nello spazio. È importante ricordare, infatti, che per 1000 kg di pannelli entranti nella fase I, solo 44 kg di ceneri entrano nella fase III. Considerando anche i tempi di esercizio e messa in moto delle operazioni, l'Azienda prevede alcune fasi di stoccaggio temporaneo delle ceneri e dei moduli per facilitare la gestione logistica e minimizzare i costi di operazione.

Riassumendo brevemente: la fase I prevede il trasporto dei pannelli all'impianto, le varie fasi di scarico e spostamento, la rimozione automatizzata di connettori e telaio in alluminio e, infine, la rimozione del vetro attraverso la tecnologia brevettata da SASIL. Per maggiori informazioni relative ai singoli passaggi si faccia riferimento al paragrafo 5.4. Un primo progetto dell'impianto per la fase I è stato sviluppato da SASIL e sottomesso all'autorizzazione provinciale. Tale progetto, pur se non ancora

²⁰ Quella passata e quella prevista nel prossimo futuro.

elaborato nel dettaglio, ha permesso all'Azienda di fornire un preventivo di capitale di investimento necessario stimato pari a 800.000 €. Il progetto dell'impianto non verrà analizzato in questa trattazione per ragioni di pertinenza.

Nella sua ultima analisi economica, l'Azienda aveva considerato di vendere il silicio all'uscita dal filtro in depressione (vedere **Figura 43** al paragrafo 0), con composizione stimata intorno al 95% di silicio cristallino e circa 5% di polvere di vetro residuale. Tali valori non sono comprovati da dati sperimentali ma supposti da SASIL a partire dalle analisi dei campioni di ceneri sottoposte a lisciviazione presentati nel paragrafo 0. Sebbene l'Azienda stimi una purezza del silicio cristallino pari al 98% con inquinamento residuo di metalli e vetro, nel calcolo economico si è approssimato al 95% per questioni cautelative. Un'azienda del settore contattata da SASIL, alla luce di queste caratteristiche merceologiche, ha stimato il valore economico pari a $2 \notin kg$, ovvero un prezzo medio tipico per un silicio di grado metallurgico [74, 15].

In linea teorica, se si riuscisse ad ottenere la separazione totale di tutte le frazioni metalliche, vetrose e plastiche dal wafer, si potrebbe pensare di riottenere un silicio metallico di qualità prossima al grado solare (polysilicon). In bibliografia sono infatti riportati numerosi studi in merito sia relativi a celle fotovoltaiche a fine vita [47] [49] [83], sia relativi al recupero delle polveri di SG-Si (slurry waste) nella fase di *slicing* della produzione dei wafer [14] [53] [84] [19]. L'abbondanza di studi in merito dimostra che una materia prima secondaria di tale qualità implica notevoli benefici economici, energetici e ambientali [29]. In particolare uno studio condotto su un modulo a fine vita riporta di aver ottenuto un silicio metallico con una purezza del 99,999% [21], a testimonianza del fatto che lo scenario SG-Si non è poi così irrealistico. Tale polysilicon potrebbe essere quindi rivenduto ai produttori di moduli fotovoltaici o di apparecchiature elettroniche reinserendoli nella catena produttiva tra il processo Siemens e il Chozralski o Float Zone (per m-Si) o Block Casting (per p-Si). Sebbene al momento non si disponga ancora di un processo adeguato per ottenere un silicio metallico di tale purezza da un modulo a fine vita, vale la pena affrontare un confronto tra il Business Plan con MG-Si (consolidata e realmente attuabile) e quella teorica del SG-Si (eventualmente sviluppabile in futuro). Il prezzo medio del polysilicon trovato al momento dell'analisi nel mercato globale è compreso tra i 73 e 84 RMB/kg (tra 10,50 e 12,08 USD/kg)²¹ secondo price.metal.com [74] e intorno a 13,58 USD/kg secondo PV Tech [72] (vedere Figura 47). In attesa di maggiori informazioni più concrete riguardo ai requisiti e ai prezzi effettivi del mercato (in fase di esplorazione da parte di SASIL in particolare nel mercato asiatico), in questa analisi economica si considererà un prezzo approssimativo di 8 €/kg per la polvere di silicio di grado solare teoricamente ottenuta dal processo FRELP. Per includere un ulteriore trattamento, si ipotizza un passaggio in un separatore elettrostatico (del costo investimento di 100.000 € da aggiungere al totale) in uscita dal filtro in depressione della fase III (vedere Figura 63) o a fine fase II direttamente sulle ceneri, in modo da eliminare i residui vetrosi (non conduttori) dal silicio metallico (conduttore).

²¹ Cambio 1 USD = 6,956 CNY al momento del calcolo.

Considerando un 4-5% di massa vetrosa all'interno del flusso 14, si ipotizza un rendimento di eliminazione prossimo al 100% (generalmente >98-99% [85]). Oltre al 4% del vetro, durante la separazione elettrostatica si ipotizza una perdita di silicio pari al 6%. La frazione di silicio venduto idealmente come SG-Si risulta quindi pari al 90% in peso di quello entrante nel separatore elettrostatico-



Figura 63:modifica dello schema di flusso della fase III (Figura 43) nel caso SG con separatore elettrostatico

Lo scenario SG-Si, pur essendo molto approssimativo e non ancora supportato da comprovazioni tecniche, permette di avere una prima indagine di sensibilità del fatturato teorico, consentendo eventualmente all'Azienda di orientare la ricerca e lo sviluppo verso settori di maggior interesse economico. Il prezzo di 8 €/kg, inoltre, è notevolmente cautelativo rispetto al prezzo attuale, da un lato per simulare un prezzo per il prossimo decennio includendo a grandi linee la sua attuale decrescita temporale, dall'altro per includere eventuali costi aggiuntivi che al momento non siamo in grado di stimare (trasporto su lunghe tratte, tecnologie specifiche, investimento in ricerca, ...).

Le ipotesi e le considerazioni di partenza per il Business Plan sono elencate in Tabella 13.

Ipotesi:	Fase I	MG: Fase III-IV	SG: Fase III-IV	
Capacità dell'impianto	7000 ton/anno308 ton/anno (ceneri)			
Vita utile dell'impianto		10 anni		
Distanza media trasporto su gomma	200 km	100 km x2 (ai	ndata e ritorno)	
Ore di lavoro annue	8000 h/anno	5000 h/anno		
Produzione oraria alimentazione	875 kg/h	61,6 kg/h		
Capitale di investimento	800.000 €	1.200.000 € 1.300.000 €		
Ammortamento annuo	10% s	ul 100% dell'investin	nento	
Costi finanziari annui	4% sı	ul 100% dell'investim	ento	
Costi manutenzione annui	10% sul 100% dell'investimento			
Costi struttura	4% sul fatturato			
Spese commerciali	3% sul fatturato			

Tabella 13: ipotesi di partenza per i due impianti

Le spese commerciali fanno riferimento al personale addetto agli acquisti e alle vendite. Nei costi di struttura sono incluse tutte le spese amministrative sostenute nell'impianto. I costi finanziari al 4% rappresentano il tasso di interesse annuo medio da devolvere all'istituto bancario erogatore del prestito. Con la decisione di interrompere il progetto FRELP per mancanza di pannelli da smaltire, si è dovuto rinunciare al contributo economico del programma LIFE+ [45] e, di conseguenza, si prevede di dover ottenere il costo di investimento esclusivamente tramite istituti finanziari con un ammortamento totale del 100% dell'investimento.

Voce di flusso di cassa	Unità misura	Fase I	MG: Fase III-IV	SG: Fase III-IV	
Alluminio del frame	€/ton	1.200	-		
Vetro	€/ton	70	-	0	
Smaltimento connettori	€/ton	- 100	-		
Silicio metallico	€/ton	-	2.000	8.000	
Argento	€/ton	-	400.	000	
Rame	€/ton	-	7.0	00	
Alluminio collegamenti	€/ton	-	500		
Acquisto moduli	€/ton	30	-		
Incenerimento sandwich	€/ton	-	500		
Energia elettrica	€/kWh		0,15		
Gasolio per muletto	€/litro		1,3		
Idrossido di Calcio	€/t	-	10	00	
Acido Nitrico al 65%	€/t	-	150		
Smaltimento idrossidi metallici (discarica)	€/t	-	-100		
Membrane catodiche grafite	€/unità	- 20			
Trasporto merci su gomma	€/(t*100km)	0,15			

I prezzi di acquisto e vendita delle materie prime sono invece elencate in **Tabella 14**, considerando positivi i flussi entranti e negativi quelli uscenti.

Tabella 14: prezzario delle voci di costo

Per i costi di trasporto su gomma si è partito dal dato di circa $450 \in \text{per un carico da 30 tonnellate}$ in una tratta di circa 100 km, che porta a un prezzo unitario di $0,15 \notin/(\text{ton*km})$. Per la fase III e IV si è considerata una distanza di 100 km tra l'Azienda e il termovalorizzatore, considerando nel viaggio d'andata il peso dell'intero sandwich (770 ton/anno) e al ritorno solo le ceneri (308 ton/anno), private quindi del peso delle plastiche bruciate. Il preventivo del costo del trattamento termico è stimato a 500 $\notin/$ ton di sandwich entrante. Per quanto riguarda invece l'acquisto dei moduli dismessi, è stato considerato approssimativamente un prezzo cautelativo di $30 \notin/$ ton, anche se al momento questi vengono ceduti dai consorzi a titolo gratuito. In futuro, quando si svilupperà un mercato competitivo, è possibile che tale costo aumenti.

Le membrane catodiche sono necessarie nella fase IV di elettrolisi e, considerando che ognuna è in grado di accumulare circa 1,2 kg di argento o rame, il numero di membrane necessarie è pari a circa 9800 all'anno.

In seguito si è proceduto a calcolare:

• il fatturato annuo: totale dei ricavi delle vendite, ovvero flussi di cassa (indicati con FC) positivi:

$$Fatturato = \sum FC (pos)_i = \sum Ricavi_i$$
3

• l'EBITDA (*Earnings Before Interests Taxes Depreciation and Amortization*, approssimabile al *Margine Operativo Lordo*): fatturato al netto dei costi di materie prime, servizi, personale e funzionamento, ovvero somma dei flussi di cassa entranti e uscenti al lordo di tasse, interessi, ammortamenti e costi finanziari.

$$EBITDA = \sum FC_i = \sum Ricavi_i - Costi_i$$

$$4$$

• Utile lordo: totale dei flussi di cassa al netto delle spese di personale, ammortamento e costi finanziari, al lordo delle tasse, interessi e deprezzamento. Essendo però una componente negativa del reddito dell'azienda, vanno inclusi nel calcolo dell'utile lordo:

Nell'Annesso I vengono riportati nel dettaglio i calcoli effettuati per ottenere fatturato (somma dei flussi di cassa entranti), le voci di costo e l'EBITDA dei 3 impianti ipotizzati.

Di seguito viene invece riportata la distribuzione della massa delle singole frazioni separate (**Figura 64**, in valori percentuali) usata come riferimento nell'analisi economica. Tali valori variano molto in letteratura a seconda dei modelli e degli anni di produzione. Questi dati di composizione forniti da SASIL sono gli stessi impiegati nell'analisi LCA [32] e che compaiono nel Layman's Report [45], e relativi al diagramma a blocchi presente in **Figura 29**. Anche in questo caso saranno considerati attendibili e rappresentativi di un pannello medio installato in Italia. Di seguito vengono invece presentati i ricavi della vendita di ogni frazione, pesate ognuna sul fatturato totale complessivo, nel caso MG (**Figura 65**) e SG (**Figura 66**). Le frazioni effettivamente recuperate sono da considerarsi approssimative; soprattutto per quanto riguarda le fasi III e IV, esse sono frutto di stime basate su test di laboratorio e riscontrate in letteratura scientifica (vedere capitolo 0). Tali rendimenti di separazione dei metalli e le caratteristiche qualitative di ogni frazione saranno oggetto di indagine in futuro. I risultati ora presentati sono più da considerarsi come il valore di mercato delle frazioni medie contenute nei moduli con rendimenti di recupero ottimali ma non ancora completamente giustificate da sperimentazioni su scala industriale.

Dai grafici risulta evidente come il cambio del prezzo di vendita del silicio metallico vada a influire pesantemente sul fatturato totale, passando dal 13,1% al 35,1% se venduto rispettivamente come MG-Si o polysilicon.



Figura 64: frazioni in massa di un modulo



Caso MG-Si: Distribuzione percentuale del fatturato

Figura 65: frazioni pesate sul fatturato (caso MG)



Caso SG-Si: Distribuzione percentuale del fatturato

Figura 66: frazioni pesate sul fatturato (caso SG)

Per concludere, in **Tabella 15** vengono messi a confronto i parametri economici nei due casi considerati. Nel caso realistico MG-Si, l'utile lordo per unità di tonnellata di moduli trattati è stimata intorno a **269,84** €/ton, ovvero mediamente pari a 5,40 €/modulo trattato (considerato un peso medio di 20 kg/modulo). Tali ricavi aumentano del 61,35% nel caso ideale di vendita di silicio di grado solare, arrivando a circa **8,76** €/kg. Un aumento del ricavato così considerevole giustificherebbe lo studio di un'alternativa tecnologica per puntare ad un grado di silicio cristallino prossimo a quello del polysilicon.

Considerando capitali di investimento di 2.000.000 € e 2.100.000 € rispettivamente, i tempi di ritorno del capitale (*PBT, Pay Back Time*) risultano entrambi inferiori a 1 anno.

	(Caso MG-Si		Caso SG-Si
Prezzo vendita Silicio		2 €/kg		8€/kg
EBITDA fase I	€	1.368.240,00	€	1.368.240,00
EBITDA fase II-III-IV	€	800.668,30	€	1.992.449,83
EBITDA Totale	€	2.168.908,30	€	3.360.689,83
EBITDA Totale specifico (€/ton)	€	309,84	€	480,10
EBITDA Totale specifico (€/modulo)	€	6,20	€	9,60
Utile lordo	€	1.888.908,30	€	3.066.689,83
Utile lordo specifico (€/ton)	€	269,84	€	438,10
Utile lordo specifico (€/modulo)	€	5,40	€	8,76
Beneficio % nel caso SG	61,35%			

Tabella 15: risultati delle analisi economiche a confronto

Di seguito viene anche presentato il calcolo del *Net Present Value (NPV*, in italiano *Valore Attale Netto*), parametro molto utilizzato fra i metodi di valutazione degli investimenti DFC (Discounted Cash Flow), i quali tengono in conto dell'effetto del tempo sui flussi di cassa attraverso un tasso di attualizzazione k [86]. Tale parametro, definito come *tasso barriera* (definito anche anche *hurdle rate of return*), tra i vari parametri, tiene in conto dei rischi dell'investimento e della struttura finanziaria, ovvero la sua redistribuzione tra "capitale proprio" (E, equity) e "capitale investito" preso a prestito da istituti finanziari (D, debt). Il tasso barriera può in prima approssimazione essere assunto costante e pari al WACC (Weighted Avarage Cost of Capital), calcolabile come

$$WACC = \frac{E}{D+E}k_e + \frac{D}{D+E}k_d$$
6

dove k_e è il costo-opportunità del capitale proprio al lordo delle imposte e k_d è il tasso di interesse chiesto dai creditori [86]. La struttura finanziaria dell'investimento FRELP dovrebbe essere di tipo "capitale investito" (D=100%,) ovvero con il totale dell'investimento prestato da un ente finanziario terzo. In mancanza di dati relativi ad un realistico tasso di interesse per questo tipo di impianto, si propongono due scenari, rispettivamente con WACC al 3%, più favorevole all'Azienda che investe nell'impianto, e all'8%, ovvero con grande rischio da parte degli investitori e quindi alto tasso di interesse. Il NPV si calcola come

$$NPV = \sum_{t=1}^{T} \frac{FC(t)}{(1 + WACC)^t} - I$$

$$7$$

dove T è il tempo di vita dell'impianto pari a 10 anni e I è l'investimento iniziale. Per semplificazione non vengono considerati i valori residui dell'investimento.

Il PBT (*Pay Back Time*) è il tempo di ritorno del capitale ed è calcolabile come il valore di t per il quale il NPV=0, mentre l'IRR (*Internal Rate of Return*) è il tasso di barriera non negativo per il quale si ottiene un NPV=0 allo scadere dell'anno T. Un

$$NPV = \sum_{t=1}^{T} \frac{FC(t)}{(1+IRR)^t} - I = 0$$
8

$$NPV = \sum_{t=1}^{PBT} \frac{FC(t)}{(1 + WACC)^t} - I = 0$$
9

Dai risultati riportati in Figura 67 e Tabella 16

risulta evidente come in tutti gli scenari considerati l'investimento offra grandi prospettive nel futuro, con un NPV minimo di 12,6 milioni di euro nel caso più sfavorevole (MG-Si con WACC=8%). I numeri ottenuti fino ad ora sono frutto di numerose approssimazioni e assunzioni da parte mia e dell'Azienda. Uno studio di sensibilità sarebbe opportuno per quantificare l'errore relativo, per ora supposto orientativamente intorno al \pm 30%.

Il fatto che si ottengano dei valori di IRR così elevati induce a pensare che il guadagno possa essere sovrastimato o che i costi reali siano maggiori di quelli effettivamente inclusi nei flussi di cassa.



NPV (WACC al 3% e 8%)

Figura 67: Net Present Value dei quattro scenari ipotizzati.

	MG-Si		SG-Si		
Investimento (€)	2.000.000,00		2.100.000,00		
FC (€)	2.168.908,30		3.360.689,83		
WACC	8 %	3 %	8 %	3 %	
Vita utile	10 anni				
NPV (€)	12.553.551 16.501.227		20.450.502	26.567.365	
IRR	108,38%		160,02%		
PBT (mesi)	11		7,5		

Tabella 16: risultati dell'analisi economica

Come già detto, i dati di partenza utilizzati sono stimati in base ai risultati sperimentali di laboratorio e non ancora comprovati da un'effettiva campagna di test sul campo. Ritenendo quindi per ora attendibili questi dati, ho analizzato il dato della capacità di 7000 ton/anno dell'impianto globale, risultato di un'analisi economica condotta anni fa dall'Azienda. Supponendo di mantenere un impianto della medesima capacità (sempre 7000 ton/anno) e stesso investimento iniziale e considerando il caso più sfavorevole più realistico (MG-Si e WACC=8%), ho svolto un'analisi di sensibilità del NPV ni funzione della quantità di tonnellate smaltite. Ho tenuto quindi invariate le caratteristiche dell'impianto e la sua capacità di lavoro (875 kg/h) variato però il fattore di utilizzazione relativo, ovvero la quantità di pannelli, rispettivamente al 100%, 50%, 40% e 30%. I flussi di cassa sono stati tutti ricalcolati sulle quantità di moduli effettivamente trattate. Dai risultati riportati in **Figura 68** e **Tabella 17** si osserva che tutti i parametri economici calano drasticamente ma mantenendo comunque un esito favorevole dell'impianto. Nel caso peggiore del 30% si è osservato che l'utile lordo delle fasi III e IV è prossimo allo zero, significando quindi che al di sotto di questa soglia il secondo impianto diviene eccessivamente sovradimensionato per poter generare guadagno.



Net Present Value (MG-Si e WACC 8%)

Figura 68: Net Present Value dell'impianto variando le ore di lavoro e i pannelli in entrata

Capacità sfruttata:		100%	50%	40%	30%
Rifiuti trattati	ton/anno	7000	3500	2800	2100
FC	€	2.168.908	934.537	687.630	440.722
EBITDA specifico	€/ton	309,8	133,5	98,2	63,0
WACC	%	8%	8%	8%	8%
NPV	€	12.553.551	4.270.823	2.614.053	957.284
TIR	%	108,38%	45,6%	32,3%	17,7%
РВТ	anni	1,00	2,45	3,45	5,87

Tabella 17: risultati dell'analisi di sensibilità della capacità di pannelli trattate

7.2 Previsioni domanda smaltimento globali - Modello IRENA

Secondo quanto dichiarato dai produttori, un modulo fotovoltaico ha mediamente una vita media compresa tra 20 e 25 anni [44, 21]. A determinare la vita utile di un modulo PV sono principalmente la degradazione dello strato di EVA dovuto all'esposizione continua ai raggi solari, il danneggiamento della copertura di vetro temperato (che oltre a comportare cedimenti strutturali determina gravi problemi di infiltrazione di umidità e perdite ottiche) e, infine, la rottura di una o più celle [21]. Spesso i cicli termici, in particolare quelli repentini, sono co-responsabili dell'abbassamento del rendimento complessivo e quindi della producibilità di un modulo [87] talvolta riducendo anche la vita utile prevista dal produttore comportando deformazioni e degradazione degli strati [88].

In generale, le previsioni sulla produzione di rifiuti da fotovoltaico possono essere approssimate all'andamento delle installazioni traslate di circa 25-30 anni in avanti nel tempo. Se invece si vuole fare una stima per il futuro più lontano, occorre partire dalle previsioni di installazione degli anni a venire.

In questo paragrafo verrà presentato un modello elaborato dall'Agenzia **IRENA** che, a partire dalle stime di pannelli installati, permette di prevedere le tonnellate di rifiuti derivati da impianti fotovoltaici dismessi. Tale modello, descritto nel report "End-of-Life Management, Solar Photovoltaic Panels" del 2016 [8], verrà utilizzato come riferimento per ottenere le stime della produzione di rifiuti PV nel contesto italiano (paragrafo 7.4).

Partendo dalle previsioni di installazione enunciate nel paragrafo 3.6, il modello proposto da IRENA consiste nei seguenti passaggi [8]:

- 1. Conversione della potenza in massa di moduli PV (per passare da GW a tonnellate);
- 2. Calcolo probabilità di guasto dei pannelli nel corso della loro vita utile (Weibull);
- 3. Modellazione scenario regular-loss;
- 4. Modellazione scenario early-loss.

Il modello proposto non tiene in conto, volutamente, dei pannelli scartati nella fase di produzione in quanto vengono considerati recuperati o smaltiti dai produttori stessi e quindi non immessi nel mercato di rifiuti PV.

Per quanto riguarda il primo passaggio, nello stimare il fattore di conversione potenza-peso si deve tenere in conto della sua riduzione nel corso del tempo grazie allo sviluppo di tecnologie più leggere e più efficienti. IRENA, analizzando lo storico di tale rapporto peso-potenza, individua un andamento decrescente di tipo esponenziale ed effettua alcune previsioni fino al 2050 (rappresentato in blu in **Figura 73** al paragrafo 7.4).

Nel secondo punto si analizza la probabilità di riscontrare dei guasti, traendo informazioni statistiche dalla letteratura scientifica e suddividendoli per categoria e frequenza nel tempo. Il modello IRENA fa riferimento al documento "Review on Failures of Photovoltaic Modules" di IEA-PVPS [84], il quale suddivide i guasti nei seguenti tre archi temporali:

- Guasti **inizio vita** (*infant mortality*), dall'installazione dell'impianto fino a 4 anni di vita. Principalmente consistono in: degradazione indotta dalla radiazione (nello 0,5-5% dei casi osservati), errori di progettazione, di montaggio e costruzione dei supporti, guasti nei junction boxes e nei connettori.
- Guasti di metà vita (normal life), dai 5 agli 11 anni dall'installazione. Principalmente legati all'esposizione ciclica a sollecitazioni meccaniche (neve, vento, ...) e termiche (stagionali e giornaliere), consistono principalmente in rotture del vetro portante, degradazione dello strato antiriflesso, ingiallimento dell'EVA, de-laminazione spontanea, difetti nei diodi e nei collegamenti delle celle, e perdita del frame di alluminio.
- Guasti di **fine vita** (*wear out*): dai 12 anni fino allo smantellamento. Sono legati in primo luogo alla formazione di fratture lungo le celle e corrosione con conseguente perdita di efficienza, interruzione dei circuiti e blocco della produzione. Questi tipi di guasti sono più frequenti nei moduli più recenti le cui celle hanno spessore minore.

Il terzo punto prevede uno scenario denominato "*regular loss scenario*" nel quale viene considerato un tempo di vita utile di 30 anni, una probabilità di guasto pari al 99,99% dopo 40 anni e l'inclusione del modello di Weibull con dati presi da letteratura scientifica. Tale scenario prevede, di fatto, un andamento dei guasti concentrato verso la fase finale della vita del pannello (*wear out*).

Il quarto punto, "*early loss scenario*", invece, introduce alcune ipotesi aggiuntive tali da poter calcolare i dati della funzione di Weibull, ovvero il danneggiamento dello 0,5% dovuto al trasporto, rispettivamente dello 0,5% nei primi 2 anni, del 2% nei primi 10 e del 4% nei primi 15. Rispetto allo scenario di tipo *regular loss*, questo accentua la probabilità di guasto nella fase iniziale della vita del modulo (*infant mortality*). In questo caso vengono però considerati solo guasti tali da implicare la <u>necessaria sostituzione del pannello</u> e la generazione del residuo da smaltire, e non quelli minori che magari abbassano il rendimento e la produzione ma non comportano la dismissione.

La **funzione di Weibull** viene utilizzata in analisi statistica per descrivere la distribuzione di probabilità che un certo evento si verifichi nel tempo. Le espressioni generali sono

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{t^{\alpha}}{T}}$$
 10

$$f(t) = \frac{\alpha}{T} \left(\frac{t}{T}\right)^{\alpha - 1} e^{-\frac{t}{T}^{\alpha}}$$
11

dove

- F(t) è la funzione di Weibull, integrale della probabilità f(t) e tipicamente caratterizzata da una forma a "S";
- f(t) è la probabilità che l'evento si verifichi al tempo t, derivata di F(t) e con una forma dipendente dal caso specifico (gaussiana, esponenziale decrescente, ...);
- T è il fattore di scala (*scale factor*), in questo caso identificato come il "tempo di vita caratteristico" del pannello (*characteristic lifetime*) alla quale la probabilità cumulata di guasto F(T) è pari al 63,2%;
- t è la variabile temporale;
- α è il parametro di forma (*shape factor*), il quale regola la forma della distribuzione e deriva da dati statistici.

Il fattore di scala T viene considerato per ipotesi pari al periodo di vita utile medio garantito dai produttori e pari a **30 anni**. Per quanto riguarda il fattore di forma α, nel caso del *regular loss scenario* esso viene considerato pari a **5,3759**, valore ottenuto in uno studio effettuato dal prof. Joseph Kuitsche dell'Arizona State University nel 2010 [89] e calcolato attraverso il software Weibull ++7 a partire dai dati ottenuti in 8 anni di monitoraggio di impianti di pannelli in silicio cristallino in Arizona. Per quanto riguarda l'*early loss scenario*, invece, le ipotesi fatte da IRENA portano ad un valore di α pari a **2,4928**, il che, rispetto al *regular loss*, comporta un aumento dei guasti di tipo *infant mortality* e un sequenziale abbassamento verso il fine vita. Tale valore deriva da analisi della letteratura scientifica e consultazioni di esperti del settore. Si rimanda a tale documento per ulteriori dettagli²². Altri valori del fattore di forma sono reperibili in letteratura ma non verranno considerati in questa trattazione.

In **Figura 69** sono riportati gli andamenti delle due distribuzioni di Weibull da me ottenuti con i due differenti fattori di forma, in cui la probabilità di guasto f(t) è in linea tratteggiata ed il suo integrale è dato da F(t) in linea continua. Come si può notare, le due curve cumulate si intersecano al 30° anno, nel quale la probabilità di dismissione cumulata è pari al 63,21%; questo significa che statisticamente circa 2 pannelli su 3 effettivamente non superano i 30 anni di vita.

²² [8], pagina 30.



Figura 69: Distribuzioni di Weibull e della probabilità nei due scenari considerati. Fonte: rielaborazione personale

Relativamente al modello proposto da IRENA, occorre aprire una parantesi relativa all'affidabilità e precisione dei risultati ottenuti. I principali punti di incertezza da considerare sono:

- Il numero di guasti registrati e usati come base per il calcolo del fattore di forma costituiscono solo una parte della totalità e, oltre a poter essere non rappresentativi del totale, sono fortemente influenzati dalla tecnologia specifica e dalle caratteristiche di ciascun produttore. Sul mercato, inoltre, sono presenti moduli PV di qualità e prezzi molto variabili ed è difficile che questi dati raccolti si possano considerare affidabili. In mancanza di alternative, è comunque opportuno utilizzarli presupponendo, però, un certo margine di errore.
- Il presentarsi di un guasto, anche di importanza rilevante, non implica necessariamente lo smantellamento del modulo. In molti casi, infatti, si può costatare solo un abbassamento della produzione globale dell'impianto e, solo attraverso un'analisi approfondita da parte di tecnici specializzati, è possibile localizzare i guasti ed eventualmente procedere con la sostituzione dei moduli danneggiati. Il risultato può essere che pur essendosi verificato un guasto, questo non implichi l'immissione del modulo nella rete di raccolta e gestione dei rifiuti PV. Soprattutto nel caso di impianti domestici, si può presentare l'eventualità che il proprietario, al verificarsi di un guasto su uno dei moduli con conseguente diminuzione della produzione ma non blocco completo, decida deliberatamente di non procedere alla sostituzione per convenienza economica. In questi casi, il guasto verrebbe incluso nel suddetto modello statistico, ma il modulo sarebbe smaltito solo a fine vita dell'intero impianto.
- Anche se un pannello subisce un danneggiamento importante, il suo smantellamento potrebbe avvenire dilazionato nel tempo, soprattutto se regolato dai gestori attraverso

incentivi alla sostituzione e/o da campagne di recupero sul territorio. Andrebbe pertanto incluso nel modello un parametro di ritardo temporale tra il verificarsi del guasto e l'immissione effettiva del modulo nella rete di raccolta.

 Lo scenario *early loss* si basa sulle statistiche relative ai pannelli odierni e le considera valide anche per il futuro. Considerando lo sviluppo del settore e il probabile miglioramento della qualità e durevolezza dei moduli, tale ipotesi è considerabile forzata e probabile fonte di sovrastima della produzione di rifiuti.

Partendo quindi dalle previsioni ottenute ipotizzando una crescita del 8.92% fino al 2030 e del 2.5% fino al 2050 (riportate in **Tabella 18**), i risultati ottenuti da IRENA per la previsione di tonnellate di moduli PV da smaltire a livello globale sono riportati in **Figura 70**.



Figura 70: Andamenti cumulativi delle tonnellate di rifiuti PV e della potenza installata fino al 2050. Fonte: [8] © IRENA 2016 AND IEA-PVPS 2016

In particolare, è importante notare come l'andamento dello scenario *early loss* sia nettamente in anticipo rispetto al *regular loss*, raggiungendo un gap dell'ordine di 8-10 anni nel prossimo futuro per poi ridursi sequenzialmente fino a circa 2-3 anni verso il 2050. Questo dimostra come le ipotesi che stanno alla base del calcolo del fattore di forma siano molto influenti sul risultato finale. Nella seguente tabella sono riassunte le previsioni nei principali anni di riferimento.

Anno	2016	2030	2050
Early loss scenario	250	8 000	78 000
Regular loss scenario	43,5	1 700	60 000

Tabella 18: proiezioni della potenza cumulata globale in migliaia di tonnellate (kt) [8]

Tale modello presentato viene ripreso anche da altri studi di previsione dei rifiuti fotovoltaici, ad esempio nel caso di Santos et al. [90] riguardo la Spagna fino al 2050, nel quale vengono usati gli stessi parametri del fattore di forma nei due scenari qui presentati.

7.3 Previsioni domanda smaltimento in Italia

Per quanto riguarda il contesto italiano, un'analisi simile viene proposta in un lavoro del 2014 della prof. Annarita **Paiano** dell'Università di Bari [10] e usato come riferimento in alcuni degli studi citati [48] [56]. Esso prende come riferimento un tempo di vita medio di 25 anni e, a partire dallo storico delle installazioni disponibili fino al 2013 (anno precedente alla pubblicazione) e della distribuzione dello share tra le varie tecnologie, effettua delle previsioni di installazione fino al 2025 e, da queste, una stima di produzione di rifiuti PV fino al 2050 (2025+25 anni). Le ipotesi e principali differenze rispetto al "modello IRENA" sono le seguenti:

- vita utile di ogni pannello pari a 25 anni, senza includere variazioni nel tempo o specifica tecnologia di pannello (approssimazione forte). Questo tempo corrisponde genericamente al limite indicato dai produttori oltre il quale scadono le garanzie prestazionali del modulo, ma non necessariamente la fine della sua producibilità;
- non viene tenuto conto in nessun modo dei guasti ai pannelli. Pertanto, non viene né applicata una distribuzione di Weibull, né alcun parametro, anche fisso, per includere la produzione di residui per guasto nel corso della vita utile;
- vengono differenziate le tipologie di tecnologie (c-si, a-Si, CdTe, CIGS ed emergenti) attraverso lo storico dello share nei rispettivi anni di riferimento. Questo dato viene rielaborato dall'autrice nel 2014, la quale stima una decrescita fino ad un valore di poco più del 60% al 2018; oltre questo anno essa viene considerata costante. Occorre far notare che con i dati del GSE a mia disposizione a novembre 2018 (vedere Figura 74 al paragrafo 7.4), queste stime si sono rivelate essere molto distanti dal caso reale.



Figura 71: Share delle tecnologie PV considerate nello studio. Fonte: [10] © 2014 Elsevier Ltd.

per le previsioni di installazione vengono considerati i seguenti tassi di crescita annuali: 17,3% per 2014 e 2015, 8% fino al 2020 e 12,5% dal 2021 al 2025. Vale la pena sottolineare che tali stime vennero fatte in un periodo di grande crescita del settore in Italia. Con i dati del GSE aggiornati a fine 2017 (vedere paragrafo 7.4) possiamo costatare che la crescita annuale effettiva

dal 2014 al 2017 fu sempre compresa tra l'1,65% e il 2,25%, ovvero valori nettamente diversi da quanto allora stimato in questo studio;

- per quanto riguarda la conversione da potenza a massa, viene calcolato su base statistica un parametro medio per ognuna delle tecnologie:
 - o c-Si: 0,1023 kg/Wp (in media 22 kg per 215 Wp a modulo);
 - o a-Si: 0,284 kg/Wp;
 - o CdTe: 0,202 kg/Wp;
 - CIGS: 0,185 kg/Wp;
 - Tecnologie emergenti: 0,1 kg/Wp.

Tali stime sono considerate costanti nel tempo e di grande approssimazione dato che, come già discusso nell'ambito del modello IRENA, questo parametro era maggiore in passato e ha un andamento decrescente di tipo esponenziale come conseguenza dell'innovazione del settore e delle conquiste in termini di efficienza.

I risultati riportati in Figura 72 e

Tabella 19 evidenziano una maggiore crescita nella produzione a partire dal 2038, dovuta all'aumentare notevole dell'installazione nell'intorno del 2013 e delle previsioni ottimistiche da lì in poi supposte.



Figura 72: proiezioni della cumulata globale di rifiuti PV in Italia secondo lo studio di Paiano [10] © 2014 Elsevier Ltd.

Anno	2038	2050
Tecnologia c-Si	1.671	4.843
Tutte le tecnologie	1.957	8.238

 Tabella 19: proiezioni della cumulata globale di rifiuti PV in Italia in migliaia di tonnellate (kt)

 Fonte: rielaborazione dati Paiano [10]

Un altro studio simile viene proposto da **Cucchiella et al.** (2014) [48], i quali elaborano una loro previsione di produzione nell'ambito di uno studio di fattibilità economica per due impianti di riciclo di moduli fotovoltaici. In questo caso viene assunto un tempo di vita medio di 20 anni al termine

del quale il pannello viene smantellato, una potenza specifica di 75 ton/MW costante nel tempo e infine viene stimato un 2% di scarto di produzione di moduli non conformi agli standard, e quindi direttamente immessi nella rete di smaltimento prima ancora di essere installati. Come già visto da Paiano, anche in questo caso non vengono considerati i guasti in corso della vita utile. Per quanto riguarda invece le previsioni per le installazioni, viene ipotizzata una potenza annua installata di 400 MW dal 2014 al 2035, decisamente più pessimista di quelle di Paiano ma rivelatasi abbastanza accurata e reale, almeno per quanto riguarda il periodo 2014-2017 di cui ad oggi abbiamo dati disponibili. Il fattore di share delle varie tecnologie viene poi affrontato nello scenario economico relativo a due differenti tipi di impianti, uno da 180 ton/anno unicamente di moduli di silicio cristallino, e un secondo da 1480 ton/anno di tecnologie differenti (80% di c-Si e a-Si, 7% CdTe e 13% CIGS e CIS).

Rielaborando i dati forniti nell'articolo, ho ottenuto che tali stime porterebbero ad una cumulata totale di 1.439.370 tonnellate al 2035; tale studio, quindi, confermerebbe gli ordini di grandezza previsti da Paiano.

7.4 Elaborazione personale delle previsioni in Italia – Metodo e ipotesi

A partire dalle pubblicazioni di IRENA [8], Paiano [10], Santos et al. [90] e Cucchiella et al. [48], ho elaborato una mia personale previsione per il contesto nazionale. Gli studi citati relativi alla situazione italiana partivano da dati di fine 2013, mentre in questo caso verranno utilizzati quelli del GSE aggiornati a fine 2017. Questi dati sono stati recuperati manualmente dai vari rapporti statistici sul solare fotovoltaico effettuati dal GSE e liberamente fruibili dal loro sito web [91]. Per avere un riscontro sono stati consultati anche i dati forniti da Paiano [10] e il database online di IRENA [33], già utilizzato come fonte dei dati per gli studi del paragrafo 3.7. Si è osservato che i dati di potenza installata di GSE e IRENA coincidono tra loro e sono stati pertanto utilizzati come fonte per i dati dal 2000 (primo anno disponibile) al 2017. Confrontandoli con i dati utilizzati da Paiano, si osservano, invece, delle leggere fluttuazioni. In mancanza di dati da fonte IRENA per il periodo precedente al 2000, per questo intervallo di tempo si sono presi i dati di Paiano che partono dal 1987. I valori di potenza forniti in entrambi i casi sono approssimati all'unità di MW e possono quindi comportare un elevato errore relativo, soprattutto nel primo periodo considerato (fino circa al 2008).

Bisogna precisare che i dati del GSE riportano la potenza cumulata effettivamente installata e operativa allo scadere di ogni anno sul territorio italiano. Se un impianto viene dismesso, non risulterà più in futuro in questo conteggio. Per questo motivo occorre precisare che i dati di input utilizzati e presi da queste fonti sono considerati relativi alla potenza *netta* installata, al netto cioè di eventuali dismissioni.

Per poter calcolare i guasti, occorre partire dalla potenza lorda annuale installata ottenuta sommando quella netta e quella dismessa nell'anno precedente.

Per quanto riguarda le previsioni di potenza installata, un'analisi del GSE [92] prevedeva un'installazione netta annua tra 250 e 350 MW/anno fino al 2020.

Nel merito di questa trattazione, per considerare le previsioni future per il fotovoltaico in Italia dal 2018 in poi, si è ritenuto opportuno considerare due differenti scenari:

- <u>Business-as-Usual (BAU)</u>: si è ipotizzata un'assenza di incentivi o di grandi agevolazioni per il settore (nessun nuovo Conto Energia). Partendo quindi dal trend di installazione netta degli ultimi 4 anni che oscilla intorno ai 300-400 MWp l'anno, corrispondenti a circa un + 2% annuo sul totale dell'anno precedente, si è mantenuta questa percentuale di incremento considerata netta (cioè al netto della potenza dismessa legata a impianti a fine vita), arrivando ad ottenere al 2050 circa 37,8 GW (contro i quasi 20 attuali).
- Strategia Energetica Nazionale 2017 (SEN): si è partiti dalle stime previste da tale documento [93], piano decennale pubblicato dal Ministero dello Sviluppo Economico pubblicato a novembre 2017. Gli obiettivi nazionali al 2030 prevedono una produzione da fonte rinnovabile pari al 28% di energia primaria e 55% di energia elettrica da ottenere con un aumento degli investimenti, una riduzione dei consumi, un progressivo efficientamento e una maggiore installazione di fonti rinnovabili sul territorio. L'investimento totale nelle fonti rinnovabili è stimato intorno ai 35 miliardi di euro e la produzione di energia elettrica fotovoltaica dovrebbe triplicare in 15 anni, passando da 23 TWh del 2015 a 72 TWh nel 2030. Secondo Qualenergia.it, rivista online specializzata nel settore, per aggiungere questi 50 TWh si dovranno installare più di 40 GW di potenza netta (al netto quindi della potenza smantellata), in media 3,1 GW/anno per 13 anni [94]. Tali numeri dovrebbero aumentare se si considera lo smantellamento di parte degli impianti presenti oggi, la cui produzione dovrà essere rimpiazzata. Nello scenario proposto, verranno considerati i 40 GW aggiuntivi al 2030, distribuiti però su 11 anni invece che 13, escludendo quindi il 2018-2019 per i quali viene considerato il più realistico scenario BAU (400 MW/anno netti). Partendo dall'obiettivo di 40 GW rispetto a fine 2015, sottraendo la potenza effettivamente installata nel 2016-2017 (rispettivamente 382 e 409 MW) e quella realistica del 2018-2019 (400 MW ognuno), si ottengono 38,4 GW che, suddivisi per gli 11 anni rimanenti per arrivare al 2030, portano a un'installazione netta media di 3.491 MW/anno. Come inoltre specificato nell'articolo di commento citato [94], a tale valore devono essere aggiunti i MW di potenza dismessa ogni anno, in quanto l'obiettivo di 40 GW è sulla potenza già installata. Per questo motivo ogni anno alla potenza netta annuale si aggiunge anche quella dismessa nell'anno precedente. Dal 2031 a 2050 si considera uno scenario di tipo BAU con una installazione netta annua di 400 MW, alla quale vengono poi integrate le quote di potenza sostituita.

Una volta uniti i dati di installazione netta dalle due differenti fonti [10, 33], si è optato per introdurre una distribuzione di Weibull per ottenere la probabilità di guasto nel corso della vita utile. In accordo con le istruzioni di IRENA e IEA-PVPS [8, 95] e coerentemente con lo studio di Santos et al. [90], il **fattore di scala T** indicativo del tempo di vita utile è imposto pari a 30 anni. Nello specifico,

Santos et al. utilizzano un valore di T pari a 20 per il biennio 2007-08, supposizione basata su una loro analisi del mercato fotovoltaico spagnolo di quel periodo, caratterizzato secondo loro dall'installazione di pannelli di minore affidabilità. Tale ipotesi, che aumenterebbe considerevolmente le proiezioni di rifiuti prodotti, verrà ignorata in questa trattazione, in cui verrà adottato un valore di T costante e pari a 30 anni per tutti gli scenari analizzati. Gran parte dei produttori garantisce per ogni modulo alcune prestazioni minime fino a 20-25 anni dall'installazione (ad esempio garanzia dell'80% delle prestazioni dopo 25 anni), ma allo scadere di tale anno non sarebbe corretto considerare automaticamente uno smantellamento dell'impianto.

Nel caso di impianti di tipo commerciale, di fronte ad un abbassamento del 20-30% della produzione il proprietario di un impianto ormai fuori garanzia potrebbe considerare economicamente vantaggioso la sostituzione dei moduli in modo da ottenere una resa migliore dalla superficie a disposizione. In questo caso si potrebbe considerare una dismissione dei moduli dopo 20-30 anni, come ipotizzato da Paiano e Cucchiella et al.

Nel caso invece di impianti domestici, dove la produzione fotovoltaica viene integrata dalla rete, un abbassamento della resa dei moduli non ne implicherebbe necessariamente la sostituzione. Per famiglie e piccoli impianti privati dove i capitali disponibili per questo campo di investimenti sono spesso ridotti, in assenza di incentivi pubblici o delle aziende coinvolte, può risultare conveniente tenere un impianto poco produttivo ma a costo zero. In quest'ottica vale la pena considerare anche un progressivo abbassamento del prezzo dei pannelli, stimato al 40-70% al 2040 [96]. Anche per questo motivo si è scelta una distribuzione di tipo Weibull in grado di includere matematicamente queste considerazioni. Imponendo un valore 30 al parametro T, si ottiene una probabilità di dismissione cumulata pari al 63,2% dopo 30 anni e del 99% dopo 40 anni (*regular loss* scenario).

Anche per quanto riguarda il **fattore di forma** α , si è fatto riferimento ai due scenari *regular* e *early loss* in accordo con istruzioni di IRENA e IEA-PVPS [8] e Santos et al. [90].

Per quanto riguarda invece il **rapporto massa-potenza**²³ (*Mass to Power, M2P*) da applicare al modello, sebbene più studi differenti siano concordi sul tenere fisso tale parametro (tra 100 ton/MW [10] e 75 ton/MW [48]), in questo studio si è optato per ricercare un andamento decrescente più coerente con la realtà, che consideri, quindi, da un lato l'aumento di potenza dei pannelli e dall'altro l'alleggerimento per riduzione di materiali impiegati. Si è cercato di ottenere un valore orientativo di tale parametro a partire dai pannelli utilizzati in questi anni di sperimentazioni di SASIL e SSV nell'ambito del progetto FRELP. Sebbene però vi siano dati relativi al peso e ai produttori [23], non sono stati registrati i dati di targa completi di tali pannelli con numeri di serie, modelli specifici e le relative potenze. Tali pannelli sono poi stati oggetto di sperimentazioni e non è stato possibile risalire

²³ Rapporto tra la massa complessiva di un modulo e la sua potenza nominale.
a questi dati. L'unico riferimento valido riscontrato in letteratura scientifica è quello riportato del report di IRENA [8] in cui compare l'andamento esponenziale decrescente del tipo:

A (ton/MW)	B (anni)	R^2
1.11·10 ²⁰	48,24	0,954

mass to power ratio_i = $A \cdot e^{-\frac{t}{B}}$

 Tabella 20: dato e formula per il calcolo del fattore M2P nel tempo

 Fonte: Santos et al. [90]

dove i è l'anno di riferimento. I parametri A e B in **Tabella 3** sono stati calcolati e pubblicati da Santos et al. basandosi sugli andamenti pubblicati da IRENA e verranno pertanto utilizzati in questa trattazione. In **Figura 73** sono confrontati i vari andamenti delle pubblicazioni discusse: da un lato Paiano e Cucchiella et al. costanti nel tempo, e dall'altro IRENA e Santos et al. con andamento esponenziale decrescente.



Figura 73: andamento nel tempo del fattore Mass to Power (M2P) espresso in ton/MW. Fonte: rielaborazione personale a partire da [10, 8, 48, 90]

Essendo questa trattazione sviluppata nell'ambito del progetto FRELP, un altro importante fattore da considerare è la **percentuale di pannelli in silicio cristallino** rispetto al totale. Il GSE nello specifico fornisce i dati dello share globali dell'anno j-esimo ($\%_{cum,j}$) dal 2008 al 2017 [97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105], includendo nel dato la quota nuova sommata a quella precedente. La percentuale di moduli in silicio cristallino installata relativa all'anno j-esimo ($\%_{ann,j}$) può essere quindi calcolata anno per anno a partire dai dati di installazione dello stesso anno j-esimo e del precedente (j–1), nel seguente modo:

$$\mathscr{N}_{ann,j} = \frac{\mathscr{N}_{cum,j} * \boldsymbol{P}_{cum,j} - \mathscr{N}_{cum,j-1} * \boldsymbol{P}_{cum,j-1}}{\boldsymbol{P}_{ann,j}}$$
12

Il GSE fornisce tale dato ($\%_{cum,j}$) approssimato solo all'unità percentuale senza aggiungere decimali. Ciò implica inevitabilmente l'accumulo di errore nel calcolo delle tonnellate finali, in particolare per gli anni di forte crescita del settore (2010-2013) in cui la variazione di un ±1% di share si traduce in variazioni di decine di MW di moduli in c-Si. Per i dati precedenti al 2008 si è fatto riferimento alla **Figura 71** di Paiano, i cui dati sono stati ricavati da una rielaborazione personale a partire dai risultati dichiarati nello studio. In alcuni casi però, vista la scarsa qualità dei dati (MW per la potenza e unità percentuale per lo share) è stato necessario modificare arbitrariamente alcuni decimali di tali dati, solo laddove i valori ottenuti matematicamente erano privi di significato (ad esempio $\%_{ann,j}$ >100 %). Per quanto riguarda invece le previsioni per il futuro relative allo share, questo viene considerato costante e pari all'ultimo dato disponibile (94% al 2017). I risultati ottenuti e utilizzati nel calcolo sono riportati in **Figura 74**.



Figura 74: risultati dello share del silicio cristallino (mono e poli) sul totale complessivo dei moduli, annua (in rosso) e cumulativo (in blu).

Avendo bisogno di quantificare le tonnellate totali di moduli in circolazione, un ulteriore fattore da non trascurare è il passaggio da potenza installata netta a **potenza installata lorda**, ovvero quella che considera anche la quota dismessa. Nel metodo matematico si instaura quindi una dipendenza logica tra queste variabili. Tale relazione viene risolta considerando di sostituire ogni anno la quota di pannelli dismessi nell'anno precedente (equazione **13**).

Riassumendo, nell'analisi qui proposta sono state fatte le seguenti ipotesi:

- distribuzione di Weibull: è stata applicata differenziando i due scenari *regular loss* (α=5,3759)
 e *early loss* (α=2,4928) [8, 90]. Il parametro temporale T è stato preso pari a 30 anni) [8, 90, 95];
- Installazioni future: doppio scenario per le previsioni di installazione (BAU e SEN [93, 96]);
- Storico delle installazioni: frutto di un'unione tra più fonti [10, 33];
- Rapporto massa-potenza (M2P): andamento esponenziale decrescente [8, 90] in Figura 73;
- Share: viene incluso l'andamento storico dello share delle differenti tecnologie, frutto dell'unione tra più fonti [97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 10], in modo da considerare unicamente i moduli in silicio cristallino ed escludere la restante parte.

In conclusione, sono quindi stati elaborati 4 scenari differenti variando le previsioni per l'installazione futura (BAU e SEN) e il fattore di forma (regular loss e early loss), come riportato in **Tabella 21**:

	Regular loss	Early loss
	Tasso di installazione netta al	Tasso di installazione netta al
DAIT	+2% e inclusione sostituzione	+2% e inclusione sostituzione
DAU	potenza dismessa. Fattore di	potenza dismessa. Fattore di forma
	forma α =5,3759.	$\alpha = 2,4928$
	Installazione netta annua di 400	Installazione netta annua di 400
	MW (2018 e 2019), 3491 MW (da	MW (2018 e 2019), 3491 MW (da
CEN	2020 a 2030), 400 MW (da 2031 a	2020 a 2030), 400 MW (da 2031 a
SEIN	2050) + inclusione sostituzione	2050) + inclusione sostituzione
	potenza dismessa.	potenza dismessa.
	Fattore di forma α =5,3759.	Fattore di forma α =2,4928.

Tabella 21: Schema riassuntivo delle ipotesi per i quattro scenari

Le cumulate totali dei due scenari BAU e SEN di installazione di moduli²⁴ sono rappresentati in **Figura 75**. È importante notare che nello scenario SEN qui rappresentato, l'ipotesi fatta di sostituzione continua dei pannelli viene inclusa trascurando l'andamento probabilistico dei guasti (che dipende dal fattore di forma e quindi varia a seconda dei due scenari). Quindi viene, di fatto, ignorato lo smantellamento, dando per scontato quindi che per ogni MW dismesso, un altro MW lo sostituisca nello stesso anno. Tale andamento della curva non corrisponde esattamente, però, a quello utilizzato per il calcolo della matrice, in quanto con l'ipotesi di continua sostituzione della potenza dismessa, questo subisce l'influenza della distribuzione di Weibull. C'è da notare che, nei risultati finali espressi in massa, questa differente distribuzione temporale dei pannelli da rimpiazzare dovuta ad α , imporrà anche un differente fattore W2P, il quale dipende dall'anno specifico di sostituzione.

²⁴ comprensivi di tutte le tecnologie: c-Si, a-Si, CdTe, ...



Potenza cumulata netta (GW) in Italia

Figura 75: cumulata totale netta, considerando gli impianti dismessi come rimpiazzati. Fonte: elaborazione personale

Una volta definite le fonti di dati e individuate le ipotesi, si è dunque elaborato il modello matematico con i relativi calcoli. Di seguito viene proposta una legenda per la nomenclatura adottata nelle formule e matrici:

- i: anno di guasto o fine vita del modulo;
- j: anno di installazione del modulo;
- j_0 : anno di installazione del primo modulo (nel nostro caso $j_0=1987$);
- ann: abbreviazione di "annuale";
- *cum*: abbreviazione di "cumulata", utilizzato per un dato inclusivo dell'anno di riferimento e degli anni passati;
- W_{ann,ij} = tonnellate di residui fotovoltaici prodotti nell'anno *i* provenienti da un impianto installato nell'anno *j*;
- W_{ann,i} = tonnellate totali di residui fotovoltaici prodotti nel solo anno *i*;
- W_{cum,i} = tonnellate totali di residui fotovoltaici cumulati all'anno *i*;
- $P_{\text{ann N},j} = \text{potenza netta installata nell'anno } j;$
- P_{ann L,j} = potenza lorda installata nell'anno *j*, inclusiva della sostituzione degli impianti dismessi nell'anno precedente;
- %_{ann,j} = percentuale di pannelli in silicio cristallino rispetto alla potenza annuale installata nell'anno j;
- %_{cum,j} = percentuale di pannelli in silicio cristallino rispetto alla potenza totale cumulata all'anno *j*;
- M2P_j = fattore di conversione massa-potenza relativo all'anno d'istallazione;

- f(n) = probabilità di ottenere un guasto nel corso del n-esimo anno di vita dell'impianto, dove in questo caso n = i - j + 1;
- τ: numero di anni di vita massimo oltre il quale la probabilità di guasto supera il 99% (pari a 40 nello scenario *regular loss* e 56 nel *early loss*);
- M2P_{medio}: valore di M2P fisso e pari a 90 ton/MW utilizzato per riconvertire le tonnellate dismesse di pannelli in potenza nuova da installare;
- %_{ann,medio}: valore di share annuale fisso e pari a 94% utilizzato per riconvertire le tonnellate dismesse di pannelli in silicio in tonnellate dismesse totali (comprensive anche delle altre tecnologie);

$$\boldsymbol{P}_{ann\,N,j} = \boldsymbol{P}_{cum,j} - \boldsymbol{P}_{cum,j-1} \tag{13}$$

$$P_{ann\,L,j} = P_{ann\,N,j} + \frac{W_{ann,i-1}}{M2P_{medio} \cdot \mathscr{N}_{ann,medio}}$$
14

$$W_{ann,ij} = P_{ann L,j} \cdot \mathscr{N}_{ann,j} \cdot M2P_j \cdot f(i-j+1)$$
 15

$$W_{ann,i} = \sum_{j=j_0} W_{ann,ij}$$
 16

$$W_{cum,i} = \sum_{i=j_o}^{i} W_{ann,i}$$
 17

Il termine $W_{ann,ij}$ è l'elemento generico di una matrice i x j in cui sono organizzate tutte le varie frazioni di pannelli, espressi in tonnellate, che verranno generate nel tempo. Osservando gli elementi presenti sulla riga i-esima si troveranno tutte le tonnellate di moduli a fine vita, suddivisi per anno di installazione, la cui somma darà appunto il totale prodotto nell'anno i ($W_{ann,i}$). Invece, se si osserva la colonna j-esima, si trova la distribuzione nel tempo delle tonnellate dismesse di moduli installate nell'anno j, la cui somma darà appunto le tonnellate totali installate in tale anno. Essendo il 1987 il primo di cui si hanno dati di installazione e il 2050 l'ultimo, si ha una matrice 74x74. Una volta compilata, essa si presenta come una triangolare inferiore, con valori diversi da 0 solo tra la diagonale principale e quella sottostante a distanza τ (vedere **Figura 76**). Una volta ottenuta la matrice, sommando gli elementi di ogni riga si ottengono facilmente le tonnellate di moduli dismessi dell'anno i-esimo, e da qui la cumulata $W_{cum,i}$. In totale sono state realizzate 4 differenti matrici, una per ogni scenario analizzato. La matrice, le figure e la manipolazione dei dati sono stati effettuati con i software Microsoft Excel® e Matlab®.



Figura 76: schema semplificato della matrice i x j

Considerando la fonte dei dati di installazione, mancano i dati specifici degli anni inclusi nel periodo 1988-1991 (inclusi però nell'anno 1992) e nel periodo 1993-1996 (inclusi nell'anno 1997). Le colonne relative a questi periodi sono pertanto vuote, andando però a sovrastimare la colonna del 1992 e 1997 e a sottostimare lievemente la produzione totale di rifiuti. Considerando però le bassissime potenze installate in questi anni, ne deriva un errore sicuramente trascurabile.

7.5 Elaborazione personale delle previsioni in Italia – Risultati

Alla luce delle ipotesi fatte e del modello descritto, in **Figura** 77 è riportata la potenza annua installata netta e lorda (considerando per comodità solo il caso *regular loss*). Risulta evidente che a partire dal 2030, quando i numerosi impianti installati con gli incentivi del 2010-2013 dovranno essere sostituiti, le due potenze avranno uno scostamento sempre più importante. Al 2050, secondo lo scenario SEN *regular loss*, per avere un incremento netto di 400 MW dovranno essere installati complessivamente 2.340 MW.



Potenza annuale installata in Italia (GW)

Figura 77: potenza annua installata netta e lorda (regular loss) nei due scenari. Fonte: elaborazione personale

In **Figura 78** e **Figura 79** sono riportati, invece, i risultati conclusivi delle previsioni della produzione di pannelli fotovoltaici da smaltire nei prossimi anni. Come è evidente, tra i 4 scenari considerati, il termine che più influisce nel breve tempo è il fattore di forma α della distribuzione di Weibull (vedere **Figura 79**). Come già osservato nelle previsioni di IRENA su scala globale, l'andamento dello scenario *early loss* è nettamente in anticipo rispetto al *regular loss*, raggiungendo un gap dell'ordine di 8-10 anni nel prossimo futuro per poi ridursi sequenzialmente. Questo è dovuto al fatto che lo scenario *early loss* include una maggiore probabilità di guasto nella fase iniziale della vita del pannello, comportando quindi che una quota non trascurabile dei moduli installati nel periodo 2009-2012 dovrà già essere smaltita in questi anni. Nel caso invece del *regular loss*, i pannelli vengono considerati più resistenti e i guasti sono più concentrati verso l'ultimo periodo di vita, intorno ai 20-40 anni (rivedere andamento distribuzione di Weibull in **Figura 69** al paragrafo 7.2).



Cumulata di moduli in c-Si a fine vita (Mt)

Figura 78: Cumulata totale dei moduli a fine vita fino al 2050 nei 4 scenari analizzati in milioni di tonnellate



Cumulata di moduli in c-Si a fine vita (kt)

Figura 79: Cumulata totale dei moduli a fine vita analizzati in migliaia di tonnellate nel dettaglio del periodo 2015-2030 nei 4 scenari

In **Figura 80** e **Figura 81** invece si può vedere come la produzione annua abbia un andamento meno accentuato rispetto alla cumulata, in cui si riporta anche la soglia delle 7000 ton/anno previste dal progetto FRELP. Si può vedere come questa quantità sarebbe stata raggiunta nel **2014** negli scenari *early loss,* mentre secondo il *regular* sarà raggiunta intorno al **2023**.



Produzione annua (kt/anno)

Figura 80: previsioni di produzione di rifiuti fotovoltaici annuale nel periodo 2010-2050



Produzione annua (kt/anno)

Figura 81: previsioni di produzione di rifiuti fotovoltaici annuale nel periodo 2015-2030

Come intuibile, la differenziazione tra scenario BAU o SEN inizia a influire a partire dal 2030. Siccome il fattore di forma condiziona così pesantemente le proiezioni, sarebbe opportuno raccogliere maggiori dati e informazioni sui guasti a livello locale in modo tale da elaborare un proprio parametro α per il contesto specifico italiano.

Trattandosi di una direttiva europea, occorre prestare attenzione anche alle previsioni degli altri Paesi, i quali, come l'Italia, sono tenuti a rispettare i vincoli di raccolta e di recupero previsti dalla direttiva 2012/19/EU. Di seguito vengono confrontati i risultati qui ottenuti con le previsioni di IEA-PVPS/IRENA per Italia, Francia e Germania [8] e quelli di Santos et al. per la Spagna [90]. Ognuno di essi viene condotto separatamente secondo i due scenari *regular* e *early loss* con uguale parametri α e T nella distribuzione di Weibull.



Regular loss scenario (Mt)

Figura 82: confronto tra le previsioni qui ottenute (BAU e SEN) e altre da letteratura scientifica, tutte ottenute con uno scenario Regular Loss (α =5,3759)

Regular loss scenario	Italia (IEA, 2016)	Germania (IEA,2016)	Francia (IEA, 2016)	Spagna (Santos et al.)	Italia (BAU)	Italia (SEN)
2016	850	3.500	650		1.425	1.425
2020	5.000	20.000	1.500	3.000	7.373	7.373
2030	140.000	400.000	45.000	71.000	195.418	198.249
2040	1.000.000	2.200.000	400.000	350.000	1.092.013	1.217.003
2050	2.100.000	4.300.000	1.500.000	640.000	1.879.486	2.797.349

Tabella 22: confronto tra le previsioni qui ottenute (BAU e SEN) e altre da letteratura scientifica, tutte ottenute
con uno scenario Regular Loss (α =5,3759)



Early loss scenario (Mt)

Figura 83: confronto tra le previsioni qui ottenute e altre trovate in letteratura scientifica, tutte ottenute con uno scenario Early Loss (α =2,4928)

Early loss scenario	Italia (IEA, 2016)	Germania (IEA,2016)	Francia (IEA, 2016)	Spagna (Santos et al.)	Italia (BAU)	Italia (SEN)
2016	20.000	70.000	6.000		35.890	35.890
2020	80.000	200.000	25.000	40.000	113.132	113.246
2030	500.000	1.000.000	200.000	180.000	549.216	619.252
2040	1.200.000	2.600.000	800.000	420.000	1.247.712	1.713.562
2050	2.200.000	4.300.000	1.800.000	750.000	2.004.501	3.166.396

Tabella 23: confronto tra le previsioni qui ottenute (BAU e SEN) e altre da letteratura scientifica, tutte ottenute
con uno scenario Early Loss (α =2,4928)

Andando a osservare i dati di raccolta di moduli a fine vita raccolti in questi anni da PV CYCLE, si notano valori nettamente diversi rispetto ai risultati qui ottenuti. È doveroso però evidenziare che PV CYCLE non è l'unico consorzio autorizzato alla raccolta, oltre al fatto che tali grafici in Figura 84 includono anche moduli a film sottile e che mancano dati aggiornati dal 2015. Come già detto, inoltre, le stime ottenute nel modello sono riferite al presentarsi di un guasto, non al suo smontaggio e smantellamento. I due fattori sono infatti separati e possono potenzialmente passare svariati anni tra la rottura di un modulo e il suo effettivo conferimento all'ente di raccolta e quindi immissione nella rete di smaltimento. Dal 2019 però, la direttiva 2012/19/CE (vedere **Tabella 1** al paragrafo 3.8) aggiorna a livello europeo gli obiettivi di raccolta annuale dei rifiuti elettronici, pari al 65% in peso di tutti gli AEE immessi nel mercato o 85% dei RAEE generati. Considerando anche le agevolazioni economiche e burocratiche per predisporne il ritiro (vedere **Tabella 5** al paragrafo 3.8), è ipotizzabile nell'immediato futuro un aumento considerevole della percentuale di moduli a fine vita effettivamente ritirati dai consorzi e immessi nel mercato del riciclo.



Figura 84: storico delle tonnellate di pannelli a fine vita raccolti da PV Cycle in Europa e Italia fino al 2015 [45]

A prova di ciò, PV CYCLE riporta di aver trattato a livello europeo un totale di 19.195 tonnellate dal 2010 ad oggi [43], passando dalle 1.803 tonnellate nel 2016 [106] alla cifra record di 4.153 tonnellate di moduli nel 2017 [43]. In Italia, solo attraverso questo consorzio sarebbero state trattate 1.047 tonnellate nel solo 2017, pari a circa 52 350 moduli se si considera un peso medio di 20 kg a pannello. PV CYCLE non è però l'unico attore sul mercato della raccolta e riciclo di moduli a fine vita. Cobat²⁵ ad esempio, è un altro consorzio che dal 2011 è uno dei protagonisti della raccolta e gestione dei RAEE fotovoltaici in Italia [107]. Nei report annuali pubblicati dalla sua pagina web non è però stato possibile trovare dati sulle quantità trattate. In Figura 85 sono stati riportati tutti i dati trovati online del consorzio PV CYCLE, relativi alla raccolta e trattamento di RAEE fotovoltaici in Italia e Europa. Questi dati, disseminati in maniera frammentata in report e relazioni trovate online [43] [106] [45] [108], sono relativi a tutte le tecnologie e confrontati con gli scenari regular ed early loss (che invece riguardano solo il c-Si), oltre che con l'obiettivo delle 7000 ton/anno previsti dall'impianto di SASIL. Da questo grafico non è possibile trarre delle conclusioni chiare, in quanto mancano i dati degli altri consorzi dei quali non si sono riusciti a reperire dati. Le stesse statistiche di PV CYCLE sono frammentate; ad esempio per il 2016 in Italia non si sono trovati dati. Per poter quindi valutare correttamente i trend qui ottenuti e confrontarli con le statistiche reali di raccolta di RAEE fotovoltaici bisognerebbe avere i dati precisi di tutti i consorzi. Con quelli a disposizione si può però affermare che almeno sul breve periodo lo scenario più attendibile sembrerebbe essere quello regular loss.

²⁵ Consorzio Nazionale Raccolta e Riciclo Batterie usate



Tonnellate annue di moduli a fine vita raccolti/trattati da PV CYCLE

Figura 85: dati di raccolta annui del consorzio PV CYCLE in Itali e Europa (totale di tutte le tecnologie) confrontati con gli scenari annui regular ed early loss (solo c-Si). Fonte: rielaborazione personali da unione di dati da più fonti [43] [106] [108] [45].

Entrando invece nel merito degli imprenditori nel settore, era prevista per il 2018 l'entrata in funzione di un impianto da 4000 t/anno a Rousset (Provenza) [43], mentre un altro della stessa capacità potrebbe sorgere nei pressi di Roma nell'ambito del progetto Photolife (vedere paragrafo 4.6) relativo però anche alle tecnologie a film sottile. Un ulteriore impianto sarebbe operativo dal 2016 presso Malo (Vicenza) [60], con una capacità di circa 1 ton/h, potenzialmente quindi 7000-8000 ton/anno, circa la capacità prevista da SASIL per il progetto FRELP.

Tutto questo interesse per questo tipo di investimento è un chiaro sintomo del fatto che, al di là dei modelli teorici e delle previsioni più o meno accurate, il mercato del riciclo dei pannelli fotovoltaici in Europa in questi anni sta vivendo una rapida espansione e sarà destinato crescere enormemente nei prossimi decenni.

8. Conclusioni

Nell'ambito del progetto "FRELP – Full Recovery End-of-Life Photovoltaic" di SASIL s.r.l., gli obiettivi della trattazione erano:

- Proporre delle variazioni al processo, con lo scopo di ottenere sperimentalmente un minor inquinamento da vetro nella frazione di silicio metallico recuperato dalle celle; allo stesso tempo si sono cercate possibilità di de-laminazione del sandwich alternative all'incenerimento delle plastiche, tramite operazioni di distacco manuale e tramite solventi.
- 2. Fornire una valutazione economica dell'investimento dei due impianti previsti dal processo, considerando lo scenario realistico di silicio di grado metallurgico (SG-Si) e uno ipotetico di silicio di grado solare (SG-Si).
- Elaborare una previsione al 2050 del mercato dei moduli PV in silicio cristallino a fine vita in Italia, considerando quattro casi differenti differenziati per distribuzione di probabilità di guasto (*early e regular loss*) e per scenari di installazione futura (Business-as-Usual e Strategia Energetica Nazionale 2017)
- 4. Valutare il progetto FRELP in funzione dei risultati ottenuti.

Per quanto riguarda il primo punto, secondo i rendimenti di eliminazione dei metalli ottenuti da SSV in laboratorio e secondo quelli reperibili in letteratura scientifica, l'Azienza stima di poter ottenere con l'attuale fase III del processo FRELP una purezza del silicio intorno al 95-98%, con restante parte consistente in polveri di vetro. Con l'obiettivo di testare una variante del processo, ho operato un distacco manuale del sandwich, cercando di ridurre la quantità di vetro e di plastiche presenti nei frammenti di cella. Un'analisi della perdita gravimetrica per trattamento termico a 600°C in per 1 ora sulle frazioni ottenute riporta che circa l'8% del silicio e metalli presenti nel sandwich rimane incollato all'EVA e che la frazione di frammenti di cella risulta invece priva di plastiche residue (EVA e back sheet). Di questa frazione, delle analisi chimiche condotte dalla Stazione Sperimentale del Vetro riportarono una **percentuale di vetro pari al 3,42%**, di gran lunga superiore a quella sperata e **tale da non rappresentare un miglioramento rispetto ai risultati ottenuti da SASIL**. Il distacco manuale del vetro permette quindi di separare efficacemente le plastiche riducendo la massa di sandwich inviate a incenerimento, ma non comporterebbe vantaggi nell'eliminazione dei residui di vetro, oltre che risultare difficilmente replicabile su scala industriale.

Un secondo test di trattamento fisico di distacco delle frazioni polimeriche dal sandwich si è concluso con una de-laminazione parziale del back sheet, ottenuto con acetone per 42 ore a temperatura ambiente. Ulteriori sperimentazioni in questo senso potrebbero portare ad un distacco completo anche dell'EVA e permettere, pertanto, di diminuire la massa destinata a incenerimento o addirittura introdurre nuove possibilità di riciclo delle plastiche.

Relativamente all'analisi economica, entrambi i casi (MG-Si e SG-Si) hanno riportato eccellenti risultati, con tempi di ritorno del capitale investito inferiori a 1 anno e **Net Present Value tra 12,5 e 26,6 milioni di euro** a seconda del caso specifico.

Per quanto riguarda invece le previsioni di mercato, partendo da studi analoghi presenti in letteratura scientifica e report statistici di installazione, ho elaborato un modello che permette di quantificare le tonnellate di rifiuti fotovoltaici c-Si generate fino al 2050 secondo le ipotesi dei 4 scenari considerati. A partire dalle previsioni così calcolate, si possono stimare le quantità di rifiuti che effettivamente saranno raccolte dai consorzi e entreranno nella filiera di smaltimento, alla luce anche degli obiettivi di raccolta annuale all'85% imposti dalla direttiva europea 2012/19/CE. I risultati ottenuti, confrontati con i dati effettivi di raccolta del consorzio PV CYCLE, porterebbero a concludere che lo scenario *early loss* tenda a sovrastimare la produzione di rifiuti e debba pertanto essere ignorato almeno per sul breve periodo. Considerando quindi come attendibile il *regular loss*, si osserva che gli scenari BAU e SEN producono lo stesso gettito di rifiuti fino al 2030 per poi differenziarsi enormemente nel ventennio successivo. Considerando quindi solo il mercato dei prossimi anni, si otterrà una cumulata di 7.300 ton al 2020 e 195.000 al 2030 (senza escludere quindi le tonnellate già smaltite in questi anni). Il risultato più interessante per il progetto FRELP non è la cumulata, se non la quantità annua prodotta: le **7.000 ton/anno previste dall'Azienda saranno raggiunte nel 2023** con andamento in rapida crescita, arrivando a superare le 20.000 ton/anno nel solo 2026.

In conclusione, le sperimentazioni sulle varianti al processo FRELP, sebbene non abbiano portato ad una riduzione significativa dei residui di vetro nel silicio metallico, suggeriscono nuove strategie per arrivare ad ottenere delle materie prime seconde di maggior qualità e prezzo di mercato. I risultati ottenuti dall'analisi economica dimostrano che, se si riuscisse ad ottenere un silicio di grado solare invece che metallurgico, si avrebbe un **incremento del 62,4%** del guadagno annuale totale del processo, giustificando quindi economicamente ulteriori investimenti in ricerca in questa direzione. Secondo invece le previsioni di mercato, la quantità di 7.000 ton /anno richieste dall'Azienda saranno generate intorno al 2023, ma disponibili agli impianti di gestione con qualche anno di ritardo per via dei tempi di dismissione, raccolta, spostamento e gestione. Considerando che l'Azienda non avrà comunque il monopolio del mercato in quanto molti altri consorzi e privati stanno investendo nel settore, un'analisi di sensibilità sul modello economico mi porta a concludere che l'impianto, lavorando fino **al 30% della sua capacità effettiva, generebbe comunque un utile positivo** e condizioni di ritorno dell'investimento favorevoli.

Come mia personale conclusione, alla luce di queste considerazioni mi sento di suggerire all'Azienda di realizzare nell'immediato futuro in un impianto pilota da poche centinaia di ton/anno, in modo tale da sondare il mercato nazionale ed estero e individuare eventuali problematiche impiantistiche. Una volta ottenuti i dati reali di recupero di ogni singola frazione su scala industriale, sarebbe opportuno riaggiornare il Business Plan. Se le conclusioni si dovessero rivelare effettivamente così vantaggiose, si potrebbe procedere all'ampliamento dell'impianto o all'installazione di altre filiali nel territorio in funzione dell'espansione prevista del mercato nel prossimo decennio.

Parallelamente a tutto ciò, potrebbe essere opportuno approfondire da un punto di vista tecnologico l'aspetto dell'incremento del grado di purezza del silicio, che potrebbe potenzialmente in futuro aumentare notevolmente i ricavi dell'intera attività di riciclo.

9. Annesso I

Business Plan - Fase I

Business Plan						
Materiale a disposizione	7.000	tonnellat	e/anno			
Prodotti ottenibili (con relativa			Ricavi			
valutazione)	A B C D=					
	% in peso	t/anno	€/t	€/anno	% in valore	
Alluminio	18%	1.260	1.200	1.512.000	81,82%	
Vetro	70%	4.900	70	343.000	18,56%	
Cavi e connessioni elettriche	1%	70	-100	-7.000	-0,38%	
Sandwich	11%	770	1	/	/	
Totali	100%	7.000		1.848.000	100%	

<u>Dati generali</u>				
Produzione oraria in alimentazione	875	kg/ora	40	pannelli/ora
Ore di lavoro annue	8.000	ore		
Tonnellate/anno da trattare	7.000	t		
Investimento totale	800.000	€		

Voce di costo	Costo ι	unitario	Costo ann.	Costo spec.
		Unità	€	€/t
Acquisto dei moduli	30	€/ton	210.000,00	30
Trasporto su gomma moduli (200 km)	0,15	€/(t*km)	210.000,00	30
Energia elettrica 50 kWh	0,15	€/kWh	60.000	8,6
Personale (8.000 ore)	25	€/ora	200.000	28,6
Gasolio per muletto (2 l/h x 4.000 h/y)	1,3	€/litro	10.400	1,5
Manutenzione/ricambi/usura (10% annuo su investimento)	80.000	€/anno	80.000	11,4
Spese commerciali (3% sul fatturato)	55.440	€/anno	55.440	7,9
Costi di struttura (4% sul fatturato)	73.920	€/anno	73.920	10,6
Importo parziale costi di produzione			479.760	68,5
Ammortamento 10% su 100% investimento	80.000	€/anno	80.000	
Costi finanziari 4% su 100% investimento	32.000	€/anno	32.000	
Importo totale			591.760	

Dati relativi alla produzione di 7.000 t/anno	€	%
Costi totali	591.760	32%
Fatturato	1.848.000	100%
Utile lordo	1.256.240	68%
EBITDA	1.368.240	74%

Business	Plan -	Fase	II,III,IV	' -	Caso	MG
----------	--------	------	-----------	-----	------	----

	Business Plan						
Materiale a disposizione	7000 t/anno di pannelli 308 t/anno ceneri				t/anno di ceneri		
Prodotti ottenibili (con relativa							
valutazione)	Α	В	С	D=BxC	E		
	% in peso	t/anno	€/t	€/anno	% valore		
Silicio metallico	83,0%	255,50	2.000	511.000	24,8%		
Argento	1,2%	3,71	400.000	1.484.000	72,0%		
Rame	2,6%	7,98	7.000	55.860	2,7%		
Alluminio	6,1%	18,90	500	9.450	0,5%		
Totali	0,93	286,09		2.060.310	100%		

Dati generali				
Produzione oraria in alimentazione dopo incer		62	kg/ora	
Ore di lavoro annue	5.000	ore/anno		
t/anno totali in alimentazione	308	t/anno		
Investimento totale	1.200.000	€		

Voco di costo	Costo unitario		Costo ann.	Costo spec.
		Unità	€	€/t
Energia elettrica 75 kWh	0,15	€/kWh	56.250	182,6
Personale (5.000 ore)	25	€/ora	125.000	405,8
Smaltimento idrossidi in discarica (300 t/anno)	100	€/ton	30.000	97,4
Gasolio muletto (2 l/h x 2.500 h/y)	1,3	€/litro	6.500	21,1
Manutenzione/ricambi/usura (10% annuo su investimento)	120.000	€/anno	120.000	389,6
Acido nitrico (62 kg/ora)	150	€/t	46.500	151,0
Gas metano x evaporatore (40 m ³ /h)	0,35	€/m ³	70.000	227,3
Idrossido di Calcio per abbattimento (150 t/anno)	100	€/t	15.000	48,7
Costo membrane catodiche in grafite	20	€/cadauna	195.000	633,1
Costo smaltimento fanghi	10	€/ora	50.000	162,3
Costo incenerimento sandwich	500	€/t	385.000	1250,0
Spese commerciali (3% sul fatturato)	61.809	€/anno	61.809	200,7
Costi di struttura (4% sul fatturato)	82.412	€/anno	82.412	267,6
Trasporto su gomma dei sandwich	0,15	€/t*km	11.550	37,5
Trasporto su gomma delle ceneri	0,15	€/t*km	4.620	15,0
Importo parziale costi di produz.			1.048.392	4.037
Ammortamento 10% su 100% investimento	120.000	€/anno	120.000	
Costi finanziari 4% su 100% investimento	48.000	€/anno	48.000	
Importo totale			1.427.642	

Dati relativi al trattamento di 308 t/anno di ceneri	€	%
Costi totali	1.427.642	69%
Fatturato	2.060.310	100%
Utile lordo	632.668	31%
EBITDA	800.668	39%

Business Plan - Fase I - Caso SG

Business Plan						
Materiale a disposizione	7000 t/anno di pannelli 770 t/anno di sandwich			308 t/anno ceneri		
Prodotti ottenibili (con relativa	Ricavi					
valutazione)	Su 7000t	Su 308t	Α	В	C=AxB	D
	% in peso	% in peso	t/anno	€/t	€/anno	% valore
Silicio metallico	3,285%	74,7%	230,0	8.000	1.839.600	54,3%
Argento	0,053%	1,2%	3,7	400.000	1.484.000	43,8%
Rame	0,114%	2,6%	8,0	7.000	56.000	1,7%
Alluminio	0,270%	6,1%	18,9	500	9.450	0,3%
Vetro	0,365%	8,3%	25,6	0	0	0,0%
Totali		84,6%	260,6		3.389.050	100%
Dati generali						
Produzione oraria in alimentazione do	po incenerime	nto:	61,6	kg/ora		
Ore di lavoro annue	5.000	ore/anno				
t/anno totali in alimentazione	308	t/anno				
Investimento base	1.200.000) €				
Investimento separatore elettrostatico	100.000	€				
Investimento totale	1.300.000) €				

Voce di costo	Costo unitario		Costo ann.	Costo spec.
	Unità		€	€/t
Energia elettrica	0,15	€/kWh	60.000	194,8
Personale (5.000 ore)	25	€/ora	125.000	405,8
Smaltimento idrossidi (300 t/anno)	100	€/ton	30.000	97,4
Gasolio muletto (2 l/h x 2.500 h/y)	1,3	€/litro	6.500	21,1
Manutenzione/ricambi/usura (10% investimento)	130.000	€/anno	130.000	422,1
Acido nitrico (62 kg/ora)	150	€/t	46.500	151,0
Gas metano x evaporatore (40 m³/h)	0,35	€/m ³	70.000	227,3
Idrossido di Calcio per abbattimento (150 t/anno)	100	€/t	15.000	48,7
Costo membrane catodiche in grafite	20	€/cadauna	195.167	633,7
Costo smaltimento fanghi	10	€/ora	50.000	162,3
Costo trattamento termico sandwich	500	€/t	385.000	1250,0
Spese commerciali (3% sul fatturato)	101.672	€/anno	101.672	330,1
Costi di struttura (4% sul fatturato)	135.562	€/anno	135.562	440,1
Trasporto su gomma dei sandwich	0,50	€/t*km	38.500	125,0
Trasporto su gomma delle ceneri	0,50	€/t*km	7.700	25,0
Importo parziale costi di produz.			1.396.600	4.534
Ammortamento 10% su 100% investimento	130.000	€/anno	130.000	
Costi finanziari 4% su 100% investimento	52.000	€/anno	52.000	
Importo totale			1.578.600	

Dati relativi al trattamento di 308 t/anno di ceneri	€	%
Costi totali	1.578.600	47%
Fatturato	3.389.050	100%
Utile lordo	1.810.450	53%
EBITDA	1.992.450	59%

10. Bibliografia

- [1] «Obsolescenzaprogrammata.it,» [Online]. Available: http://obsolescenzaprogrammata.it/. [Consultato il giorno 10 settembre 2018].
- [2] «tomshw.it,» [Online]. Available: https://www.tomshw.it/agcm-indaga-apple-samsungobsolescenza-programmata-90914. [Consultato il giorno 10 settembre 2018].
- [3] C. Baldé, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr e P. Stegmann, «The Global E-waste Monitor 2017,» United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.
- [4] Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006 Supplemento Ordinario n., «Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 "Norme in materia ambientale",» [Online]. [Consultato il giorno 2018 settembre 18].
- [5] [Online]. Available: https://www.iusinitinere.it/il-principio-chi-inquina-paga-4223. [Consultato il giorno 18 novembre 2018].
- [6] Gazzetta ufficiale dell'unione europea, «DIRETTIVA 2008/98/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 19 novembre 2008 relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive,» 22 11 2008. [Online]. [Consultato il giorno 15 settembre 2018].
- [7] Gazzetta ufficiale dell'unione europea, «DIRETTIVA 2012/19/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 4 luglio 2012 sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE),» 24 luglio 2012. [Online]. [Consultato il giorno 2018 settembre 15].
- [8] IRENA and IEA-PVPS, «End-of-Life Management: Solar Photovoltaic Panels,» 2016.
- [9] Klaus Jäger, Olindo Isabella, Arno H.M. Smets, René A.C.M.M. van Swaaij, Miro Zeman "Solar Energy - Fundamentals, Technology, and Systems", Delft University of Technology, 2014.
- [10] A. Paiano, «Photovoltaic waste assessment in Italy.,» *Elsevier Ltd.*, vol. Renewable and Sustainable Energy Reviews 41(2015), p. 99–112, 2014.
- [11] ©Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report, updated: 26 February 2018.
- [12] J. Peng, L. Lu e H. Yang, «Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems,» *Elsevier Ltd.*, vol. Renewable and Sustainable Energy Review 19 (2013), n. 255-274, 2012.
- [13] H. Aulich e F. Schulze, «Crystalline silivon feedstock for solar cells,» Progress in Photovoltaics Research and Applications, 2002.

- [14] C. P. Drouiche N, F. Kerkar, S. Medjahed, N. Boutouchent-Guerfi e M. Ould Hamou, «Recovery of solar grade silicon from kerf loss slurry waste,» *Elsevier Ltd.*, vol. Renewable and Sustainable Energy Reviews 32 (2014), p. 936–943, 2014.
- [15] F. Spertino, «Materiale didattico corso "Power Generation from Renewable Sources" -Politecnico di Torino - a.a. 2017-2018».
- [16] V. Fthenakis, H. Kim e E. Alsema, «Emissions from photovoltaic life cycles,» *Environmental Science & Technology*, 2008.
- [17] The German Energy Society, Planning & Installing Photovoltaic Systems A guide for installers, architets and engineers. Second Edition, Earthscan, Taylor & Francis., 2008.
- [18] A. Kreutzmann, «Good Vibrations SiTec is launching a new kind of fluidized bed reactor for silicon production,» *Photon International The solar Power Magazine*, Agosto 2016.
- [19] T. Wang, Y. Lin, C. Tai, R. Sivakumar, D. Rai e C. Lan, «A novel approach for recycling of kerf loss silicon from cutting slurry waste for solar cell applications,» *Elsevier B.V.*, vol. Journal of Crystal Growth 310 (2008), p. 3403–3406, 2015.
- [20] SASIL S.p.a., «Method and apparatus for detaching glass form a mono- or polycrystalline silicon-based photovoltaic panel». European Patent Office Brevetto 3769742, 16 september 2015.
- [21] S. Kang, S. Yoo, J. Lee, B. Boo e H. Ryu, «Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules,» *Elsevier Ltd*, vol. Renewable Energy 47 (2012), pp. 152-159, 2012.
- [22] Stazione Sperimentale del Vetro, «FRELP Annex 3 Deliverable Action B2 interim version,» Murano, 2014.
- [23] Stazione Sperimentale del Vetro, «Deliverable Action B2 interim version. Interim Report on the characterization of end-of-life photovoltaic power units based on crystalline silicon solar cells technology,» Documentazione propria di SASIL s.r.l., 5 marzo 2014.
- [24] A. Doni e F. Dughiero, «Electrothermal Heating Process Applied to c-Si PV Recycling,»
 IEEE, Vol. %1 di %238th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin, TX, pp. 757–762.,
 2011.
- [25] P. Dias, S. Javimczik, M. Benevit e H. Veit, «Recycling WEEE: Polymer characterization and pyrolysis study for waste of crystalline silicon photovoltaic modules,» *Elsevier Ltd.*, vol. Waste Management 60 (2017), pp. 716-722, 2016.
- [26] S. Schulze, A. Apel, D. Dassler e C. Ehrich, «Cure state assessment of EVA-copolymers for PV-applications comparing dynamic-mechanical, dielectric and calorimetric properties,» *Elsevier Ltd.*, vol. Solar Energy Materials & Solar Cells 143, pp. 411-417, 2015.

- [27] G. Toci e M. Vannini, «Studio preliminare di distacco di polimero EVA dal vetro di pannelli solari per il loro riciclo,» Consiglio Nazionale delle Riceche, Istituto di Fisica Applicata "Nello Cerrara", 2013.
- [28] International Organization for Standardization (ISO), Standard ISO 14040 Environmental Management - Life cycle assessment - Principles and framework, 2006..
- [29] M. Vellini, M. Gambini e V. Prattella, « 'Environmental impacts of PV technology throughout the life cycle: Importance of the end-of-life management for Si-panels and CdTepanels,» *Elsevier Ltd.*, vol. Energy 138 (2017), pp. 1099-1111, 2017.
- [30] A. F. Sherwani, J. A. Usmani e Varun, «Life cycle assessment of solar PV based electricity generation systems: A review,» *Elsevier Ltd.*, vol. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010), pp. 540-544, 2009.
- [31] V. Fthenakis e H. Kim, «Photovoltaic: Life-cycle analyses,» *Elsevier Ltd.*, vol. Solar Energy 85 (2011), pp. 1609-1628, 2010.
- [32] C. Latunussa, F. Ardente, G. Blengini e L. Mancini, «Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels,» *Elsevier Ltd.*, vol. Solar Energy Materials & Solar Cells 156 (2016), pp. 101-111, 2016.
- [33] «Database IRENA (IEA),» dicembre 2017. [Online]. Available: http://resourceirena.irena.org/gateway/dashboard/?topic=4&subTopic=54.
- [34] International Energy Agency (IEA), «Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy,» IEA, Parigi, 2014.
- [35] IRENA, «Remap 2030: A Renewable Energy Roadmap,» IRENA-IEA, Abu Dhabi, 2016.
- [36] Gestore dei Servizi Energetici S.p.A, Divisione Sviluppo Sostenibile, «Rapporto Statistico Solare Fotovoltaico 2017 - Il Fotovoltaico. Stato di sviluppo e trend del settore,» 2017.
- [37] Terna, [Online]. Available: http://www.terna.it/it-it/sistemaelettrico/gaudi.aspx.
- [38] Gestore dei Servizi Energetici S.p.A., «Rapporto Statistico 2011 Solare Fotovoltaico",»2011.
- [39] V. M. Fthenakis, «End-of-life management and recycling of PV modules',,» Elsevier Science Ltd., vol. Energy Policy 28 (2000), pp. 1051-1058, 2000.
- [40] Gestore Servizi Energetici, «Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche RAEE
 Istruzioni operative per la gestione e lo smaltimento dei pannelli fotovoltaici incentivati (ai sensi dell'art. 40 del D.Lgs. 49/2014),» [Online]. Available: http://www.pvcycle.org/wp-content/uploads/2016/12/20151214_-Istruzioni-operative-RAEE_Gestione-Pannelli-Incentivati.pdf. [Consultato il giorno 11 novembre 2018].

- [41] PV CYCLE Italia, «pvcyclegroup.it,» [Online]. Available: http://www.pvcyclegroup.it/press/pv-cycle-italy-requiring-solar-module-recycling-a-key-stepin-photovoltaic-energy/. [Consultato il giorno 16 novembre 2018].
- [42] PV CYCLE Italia Consorzio, «GESTIONE DEI RIFIUTI FOTOVOLTAICI Istruzioni Operative,» [Online]. Available: http://www.pvcyclegroup.it/wpcontent/uploads/2018/04/GESTIONE-DEI-RIFIUTI-IT_rev01.pdf. [Consultato il giorno 10 novembre 2018].
- [43] PV CYCLE, «2017 Annual Report PV CYCLE,» http://www.pvcycle.org/wpcontent/uploads/2018/07/2017-Annual-Report-PV-CYCLE-AISBL.pdf.
- [44] G. Granata, F. Pagnanelli, E. Moscardini, T. Havlik e L. Toro, «Recycling of photovoltaic panels by physical operations,» *Elsevier Ltd.*, vol. Solar Energy Materials & Solar Cells (2014), pp. 239-248, 2014.
- [45] SASIL S.p.a, «Progetto LIFE12 ENV/IT/000904 FRELP- Full Recovery End of Life Photovoltaic - Layman's Report,» 25/07/2017.
- [46] L. J. Fernández, R. Ferrer, D. F. Aponte e P. Fernández, «Recyclig silicon solar cell waste in cement.based systems,» *Elsevier B. V.*, vol. Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011), p. 1701–1706, 2011.
- [47] J. R. Bohland e I. I. Anisimov, «Possibility of recycling silicon PV modules,» in Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the 26th IEEE, pp. 1173-1175., 1997.
- [48] F. Cucchiella, I. D'Adamo e P. Rosa, «End-of-Life of used photovoltaic modules: A financial analysis,» *Elsevier Ltd.*, vol. Renewable and Sustainable Energy Reviews 47 (2015), p. 552–561, 2015.
- [49] T.-Y. Wang, J.-C. Hsiao e C.-H. Du, «Recycling of materials from silicon base solar cell module,» *IEEE*, Vol. %1 di %2Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 2355–2358., 2012.
- [50] T. Doi, S. Igari e I. Tsuda, «Development of a Recyclable PV-module Expansion to multi cell module,» 2005.
- [51] «Solar World,» [Online]. Available: https://www.solarworld.de/en/thecompany/press/facts-and-figures/. [Consultato il giorno 16 settembre 2018].
- [52] Bio Intelligence Service S.A.S, «European Commission DG ENV Study on Photovoltaic Panles Supplementing The Impact Assessment For A Recast Of The WEEE Directive,» 2011.
- [53] J. Tao e S. Yu, «Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules,» *Elsevier B.V.*, vol. Solar Energy Materials & Solar Cells 141 (2015), p. 108–124, 2015.

- [54] A. Muller, K. Wambach e E. Alsema, «Life Cycle Analysis Of A Solar Module Recycling Process,» in 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, Spain, 2011.
- [55] «First Solar,» [Online]. Available: http://www.firstsolar.com/-/media/First-Solar/Documents/Corporate-Collaterals/FS_Corporate_Factsheet.ashx. [Consultato il giorno 16 Settembre 2018].
- [56] F. Pagnanelli, E. Moscardini, G. Granata, T. Abo Atia, P. Altimari, T. Havlik e Toro L, «Physical and chemical treatment of end of life panels: An integrated automatic approach viable for different photovoltaic technologies,» *Elsevier Ltd.*, vol. Waste Management 59 (2017), pp. 422-431, 2016.
- [57] M. Panayotova, «Metal Recycling,» John Wiley & Sons, Inc., Vol. %1 di %2Kirk-Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th ed., 27v [0-471-48494-6; 0-471-52691-6] Kroschwitz, Jacqueline I, 2017.
- [58] Eco Recycling s.r.l., «Progetto Photolife Layman's Report,» 25/07/2017. [Online]. Available: http://photolifeproject.eu/updates/695/laymans-report-photolife-project. [Consultato il giorno 1 ottobre 2018].
- [59] L. Baldassarri, «Presentazione "PhotoLife project,» in *Life-MED*, Brescia, 21 gennaio 2016..
- [60] «corriere.t,» 14 gennaio 2016. [Online]. Available: https://www.corriere.it/ambiente/14_gennaio_16/pannelli-solari-smaltimento-vera-miniera-1e349a18-7ebf-11e3-a051-6ffe94d9e387.shtml. [Consultato il giorno 15 novembre 2018].
- [61] Ludovico Ramon (SASIL S.p.a), «Progetto FRELP,» in *3rd International Conference* on *PV Module Recycling*, , Roma, 28 febbraio 2013.
- [62] Latunussa C, Mancini L, Blengini G, Ardente F, Pennington D. Analysis of material recovery from photovoltaic panels. EUR 27797. Luxembourg (Luxembourg): Publications Office of the European Union; 2016. doi:10.2788/786252.
- [63] P. Ercole, «Full Recovery End of Life Photovoltaic Azione B3 Il distacco quantitativo del vetro dal pannello fotovoltaico,» Documentazione propria di SASIL S.p.a., 25 settembre 2015..
- [64] P. Ercole, «Action B3 Interim report: assessment on the most efficient and environmentally sound glass-EVA detachment technology for industrial application,» Documentazione propria SASIL s.r.l., 14 marzo 2014.
- [65] SASIL S.r.l., «Newletter no.3, FRELP,» Materiale messo a disposizione dall'azienda SASIL S.r.l., marzo 2015.

- [66] I. Kalargaris, G. Tian e S. Gu, «Experimental evaluation of a diesel engine fuelled by pyrolysis oils produced from low-density polyethylene and ethylene–vinyl acetate plastics,» *Fuel Processing Technology 161 (2017) 125–131*, 2017.
- [67] A. Adrados, I. De Marco, B. Caballero, A. López, M. Laresgoiti e A. Torres, «Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste,» *Waste Management 32 (2012) 826–832*, 2011.
- [68] K. Ragaert, L. Delva e K. Van Geem, «Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste,» Waste Management 69 (2017) 24–58, 2017.
- [69] A. Angyal, N. Miskolczi e L. Bartha, «Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste,» *Elsevier B.V*, vol. Journal of Analytical and Applied Pyrolisis 79 (2007), pp. 409-414, 2007.
- [70] Stazione Sperimentale del Vetro, «FRELP Deliverable Action B5 Optimized silicon and metals recovery process,» 31 01 2015.
- [71] Stazione Sperimentale del Vetro, «Deliverable Action B5 Optimized silicon and metals recovery process,» Documentazione propria di SASIL s.r.l., 31 gennaio 2015.
- [72] PV Tech, [Online]. Available: https://www.pv-tech.org/news/daqos-key-financialsdown-on-polysilicon-price-declines-in-q2. [Consultato il giorno 9 ottobre 2018].
- [73] «ab4trade.com,» [Online]. Available: http://ab4trade.com/silicio/silicio-metallico/.[Consultato il giorno 30 settembre 2018].
- [74] «price.metal.com,» [Online]. Available: https://price.metal.com/Silicon. [Consultato il giorno 13 novembre 2018].
- [75] P. Tech. [Online]. Available: https://www.pv-tech.org/editors-blog/china-531-toaccelerate-demise-of-multi-polysilicon-consumption-decline-to. [Consultato il giorno 9 ottobre 2018].
- [76] A. Kuczyńska-Łażewska, E. Klugmann-Radziemska, Z. Sobczak e T. Klimczuk, «Recovery of silver metallization from damaged silicon cells,» Solar Energy Materials and Solar Cells 176 (2018) 190–195, 22 dicembre 2017.
- [77] P. Dias, S. Javimczik, M. Benevit, H. Veit e A. Moura Bernardes, «Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules,» *Elsevier Ltd.*, vol. Waste Management 57 (2016), pp. 220-225, 2016.
- [78] J. Shin, J. Park e N. Park, «A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers,» Solar Energy Materials & Solar Cells 162 (2017) 1–6, 2016.
- [79] J. Park e N. Park, «Wet Etching Processes for Recycling Crystalline Silicon Solar Cells from End-of-life Photovoltaic Modules,» *RSC advances*, Gennaio 2012.

- [80] A. Abd El-Rahman, M. El-Shafie, M. Mohammedy e Z. Abo-Shanab, «Enhancing the performance of blown asphalt binder using waste EVA copolymer (WEVA),» *Elsevier B.V. on behalf og Egyptian Petroleum Research Institute*, vol. Egyptian Journal of Petroleum (2017), 2017.
- [81] P. T. Pallab Das, «Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis,» *Resources, Conservation & Recycling 128 (2018) 69–77, 2017.*
- [82] A. Kuczyńska-Łażewska, E. Klugmann-Radziemska, Z. Sobczakb e T. Klimczukb, «Recovery of silver metallization from damaged silicon cells,» *Elsevier B.V.*, vol. Solar Energy Materials and Solar Cells 176 (2018), pp. 190-195, 2017.
- [83] T. Doi, S. Igari e I. Tsuda, «Development of a recyclable PV module Expansion to multi-cells modules,» *IEEE*, pp. 0-7803-8707-4/05 1773, 2005.
- [84] IEA-PVPS, «Review of Failures of Photovoltaic Modules,» International Energy Agency Photovoltaic Power Systems, 2014.
- [85] «directindustry.it,» [Online]. Available: http://pdf.directindustry.it/pdf-en/prodecologiasmf/electrostatic-separators-type-ebs-corona/165205-708789.html#open. [Consultato il giorno 17 novembre 2018].
- [86] N. Colombo, «Manuale dell'Ingegnere,» in Sezione P Ingegneria gestionale, Ulrico Hoepli Milano, 2006, pp. P-58.
- [87] Y. Aoki, M. Okamoto, A. Masuda e T. Doi, «MODULE PERFORMANCE DEGRADATION WITH RAPID THERMAL-CYCLING,» Proceedings of Renewable Energy 2010 (RE2010), 2010.
- [88] E. Amalu, D. Hughes, F. Nabhani e J. Winter, «Thermo-mechanical deformation degradation of crystalline silicon photovoltaic (c-Si PV) module in operation,» *Engineering Failure Analysis 84 (2018) 229–246*, 2017.
- [89] J. Kuitsche, «Statistical Lifetime Predictions for PV Modules," presentazione, 2010.,» in Arizona State University & TUV Rheinland PTL, Arizona, United States, 2010.
- [90] J. Santos e M. Alonso-García, «Projection of the photovoltaic waste in Spain until 2050,» Elsevier Ltd., vol. Journal of Cleaner Production 196 (2018), pp. 1613-1628, 2018.
- [91] Gestore Servizi Energetici, [Online]. Available: https://www.gse.it/dati-escenari/statistiche.
- [92] Gestore Servizi Energetici (GSE), «Energie rinnovabili al 2020 Scenari tendenziali,»2015.
- [93] Ministero dello Sviluppo Economico, «SEN 2017 Presentazione",» 10 novembre 2017.

- [94] «qualenergia.it,» 15 novembre 2017. [Online]. Available: https://www.qualenergia.it/articoli/20171115-obiettivo-fotovoltaico-nella-sen-le-proposte-diitalia-solare/. [Consultato il giorno 9 novembre 2018].
- [95] V. Fthenakis, R. Frischknecht, M. Raugei, H. C. Kim, E. Alsema, M. Held e M. de Wild-Scholten, «Methodology Guidelines on Life Cycle Assessment of Photovoltaic Electricity,» Vol.
 %1 di %22nd edition, IEA PVPS Task 12, International Energy Agency Photovoltaic Power systems Programme, 2011.
- [96] Ministero dello Sviluppo Economico, «Strategia energetica nazionale 2017 Documento di consultazione",» 12 giugno 2017.
- [97] Gestore dei Servizi Energetici S.p.a (GSE), «Rapporto statistico 2016 Solare Fotovoltaico,» 2016.
- [98] Gestore dei Servizi Energetici S.p.a (GSE), «Rapporto statistico 2015 Solare Fotovoltaico,» 2015.
- [99] Gestore dei Servizi Energetici S.p.a (GSE), «Rapporto statistico 2014 Solare Fotovoltaico,» 2014.
- [100] Gestore dei Servizi Energetici S.p.a (GSE), «Rapporto statistico 2013 Solare Fotovoltaico,» 2013.
- [101] Gestore dei Servizi Energetici S.p.a (GSE), «Rapporto statistico 2012 Solare Fotovoltaico,» 2012.
- [102] Gestore dei Servizi Energetici S.p.a (GSE), «Rapporto statistico 2011 Solare Fotovoltaico,» 2011.
- [103] Gestore dei Servizi Energetici S.p.a (GSE), «Rapporto statistico 2010 Solare Fotovoltaico,» 2010.
- [104] Gestore dei Servizi Energetici S.p.a (GSE), «Rapporto statistico 2009 Solare Fotovoltaico,» 2009.
- [105] Gestore dei Servizi Energetici S.p.a (GSE), «Il solare Dati Statistici al 31 dicembre 2008,» 2008.
- [106] PV CYCLE, «2016 Annual Report PV CYCLE,» http://www.pvcycle.org/wpcontent/uploads/2017/08/2016-Annual-Report-PV-CYCLE-AISBL.pdf.
- [107] «solariaenergy.it,» [Online]. Available: http://www.solariaenergy.it/?p=1338.[Consultato il giorno 15 novembre 2018].
- [108] PV CYCLE, «PV CYCLE Annual Report 2015,» http://c1482.paas1.fra.modxcloud.com/ebooks_PVCYCLE/2015/AR2015/files/assets/basichtml/page-1.html, 2015.

- [109] «Solar World,» [Online]. Available: https://www.solarworld.de/en/thecompany/press/facts-and-figures/. [Consultato il giorno 16 settembre 2018].
- [110] «Sander, K., et al. (2007), Study on the Development of a Takeback and Recovery System for Photovoltaic Modules, European Photovoltaic Industry Association, German Solar Industries Association, Berlin.».