

Università degli studi di Padova

SCUOLA DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI TECNICA E GESTIONE DEI SISTEMI
INDUSTRIALI

Laurea in ingegneria Meccanica e Meccatronica

Curriculum Meccatronico

PROCESSI DI RICICLO E SMALTIMENTO DI MODULI FOTOVOLTAICI

RELATORE:

- Chiar.mo Prof MIRTO MOZZON

Laureando: FRANCESCO LAGANA'

Anno accademico 2015/2016

Introduzione	5
Capitolo 1: Energia Solare e conversione fotovoltaica	7
1.1 Struttura cristallina del Silicio	7
1.2 Giunzione P-N	9
1.3 Conversione fotovoltaica	10
Capitolo 2: Tipologie di celle fotovoltaiche, struttura dei moduli e processo di produzione.....	13
2.1 Pannelli in silicio monocristallino e policristallino	13
2.2 Struttura dei moduli con tecnologia al Silicio mono e poli cristallino	16
2.3 Tecnologia a film sottile.....	17
2.3.1 Silicio amorfo (a-Si)	18
2.3.2 Tellururo di Cadmio (CdTe)	19
2.3.3 Diseleniuro di indio e Rame CIS (CuInSe ₂)	19
2.4 Struttura dei moduli a film sottile, tecnologia al Silicio amorfo.....	21
Capitolo 3: Confronto tra tecnologie	23
Capitolo 4: Fotovoltaico e inquinamento	29
4.1 Agenti chimici e inquinanti nella produzione e all'interno dei moduli.....	29
4.2 Pericolosità del CdTe	31
Capitolo 5: Quadro generale sulla potenza installata in Italia e previsione sulla quantità di rifiuti prodotta dai pannelli a fine vita	33
5.1 L'industria del fotovoltaico italiano	33
5.3 Quantità di agenti inquinanti prodotti dai rifiuti, in relazione allo studio Cobat ed ENEA.....	36
Capitolo 6: I processi di riciclaggio	41
6.1 Processo di riciclaggio Deutsche Solar.....	41
6.1.2 Recenti sviluppi del processo Deustche Solar.....	44
6.1.3 Tecniche per il processo di riciclo e purificazione delle celle.....	45
6.2 Processo FirstSolar per moduli CdTe	46
6.3 Progetti SENSE e RESOLVED	49
6.3.1 Progetto SENSE.....	49
6.3.2 Progetto RESOLVED.....	50
Capitolo 7: Normative e leggi riguardanti al riciclo	53
7.1 Direttiva 2002/96/CE-RAEE.....	54
Conclusione	57
Bibliografia	59
Sitografia.....	59

Introduzione

L'effetto dei gas serra induce profondi e immutabili cambiamenti climatici, mai come ora tangibili anche alle nostre latitudini.

Nonostante accordi, trattati e svariate formalità burocratiche, l'uomo sembra non aver ancora preso consapevolezza che i tempi di intervento per un cambio radicale di rotta siano ormai maturi.

E' necessario abbandonare quindi il prima possibile fonti di energia fossile a favore delle rinnovabili.

Basterà ciò per evitare ulteriori danni al clima ?

Con questa tesi si cerca di portare a conoscenza che il mondo delle rinnovabili, nella fattispecie il fotovoltaico, non comprende solo innegabili lati positivi, ma lati negativi che contraddicono il sentore comune che questo tipo di dispositivi sia legato ad energia "pulita".

Effettivamente la conversione fotovoltaica non rilascia residui in atmosfera, ma la produzione di pannelli necessita di svariate lavorazioni che comportano l'uso di sostanze chimiche, estrazione e sfruttamento di risorse minerarie come l'utilizzo di sostanze che potrebbero essere dannose per la salute umana, addirittura tumorali.

Inoltre l'avvento di nuove tecnologie e sovvenzioni da parte della comunità europea o statali, così come lo scadere della normale vita di un impianto, fa sì che vi sia un ricambio e un ammodernamento degli impianti esistenti, creando così un notevole volume di rifiuti derivanti da moduli oramai obsoleti.

Cercheremo di capire quindi come il recupero dei materiali preziosi o rari all'interno di moduli in smaltimento sia fondamentale al fine di creare il minore impatto possibile nell'ambiente; capiremo poi come la produzione stessa dei moduli porti a dispendio di energia e sostanze inquinanti e quali sono i principali metodi di riciclo e riuso, così come la regolamentazione che dispone delle modalità di smaltimento dei moduli.

Capitolo 1: Energia Solare e conversione fotovoltaica

1.1 Struttura cristallina del Silicio

La conversione della radiazione solare in energia elettrica avviene sfruttando l'effetto indotto di un flusso luminoso, il quale investe il materiale semiconduttore, ad esempio Silicio, che può essere drogato di tipo P (es. Boro) o di tipo N (es. Fosforo).

Un atomo di Silicio, nel suo reticolo cristallino, è circondato da altri quattro atomi; ognuno di essi mette in condivisione uno dei suoi quattro elettroni di valenza, in questo modo completa l'ottetto esterno rendendo stabile la configurazione.

Ovviamente sono gli elettroni più esterni a formare legami con gli altri atomi, mentre quelli più interni sono fortemente legati al nucleo e pertanto non entrano in gioco nei legami con gli altri atomi nella conduzione elettrica.

Nel cristallo gli elettroni vincolati nei legami covalenti con gli altri atomi sono tutti nello stesso stato energetico che appartiene alla banda di valenza e a meno di fattori esterni, non dispongono dell'energia sufficiente per passare alla banda di conduzione.

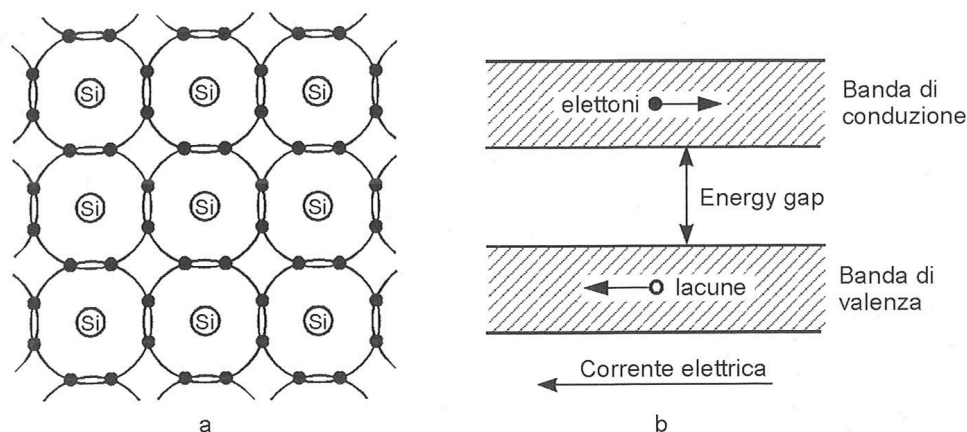


Figura 1.4 - Rappresentazione del reticolo cristallino del silicio e delle bande di valenza e conduzione.

Dal principio di esclusione di Pauli si evince che un elettrone, se ha abbastanza energia, può occupare qualsiasi livello energetico all'interno di ciascuna banda.

La banda di valenza e quella di conduzione sono separate da un gap energetico di valore E_g (nel Si 1,12 eV a temperatura ambiente); quindi affinché un elettrone salti dalla banda inferiore a quella superiore deve ricevere almeno quell'energia E_g , sia essa energia fotoelettrica o termica.

L'elettrone saltando dalla banda di valenza a quella di conduzione è quindi libero di muoversi all'interno nel reticolo cristallino: completatosi questo passaggio nella banda di valenza rimane una lacuna, la quale è anch'essa in grado di muoversi sotto l'effetto di un campo elettrico, comportandosi come una carica positiva.

Nel reticolo del semiconduttore, la conduzione elettrica può avvenire a seguito di movimento di elettroni nella banda di conduzione o delle lacune nella banda di valenza.

Se nel reticolo cristallino del silicio viene inserito un atomo, il quale nell'orbita esterna possiede solo 3 elettroni (es. Boro), ottengo la formazione di una lacuna nella banda di valenza, mentre se tale atomo possiede 5 elettroni esterni (es. Fosforo) l'effetto risultante è di avere 1 elettrone in più. Nel primo caso l'atomo inserito è detto accettore e parliamo di silicio drogato P, nel secondo l'atomo si dice donatore e silicio drogato N.

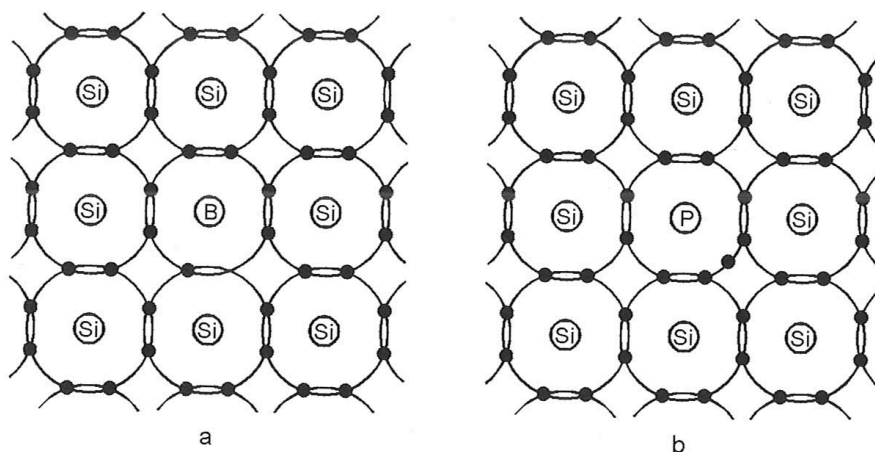


Figura 1.5 - Schema del reticolo cristallino del silicio di tipo P e N.

L'operazione di drogatura può essere effettuata entro una certa misura, al limite di non interferire troppo con la geometria del cristallo. Nel caso del silicio è dell'ordine di 1 atomo di drogante ogni 50 milioni di atomi di silicio, dalle spiegazioni precedenti si evince quindi che è il drogante a determinare l'effetto della conducibilità del semiconduttore.

La conduzione elettrica nel Si-P avviene per effetto dello spostamento di lacune nella banda di valenza, mentre nel Si-N il moto delle cariche è dovuto agli elettroni in eccesso degli atomi donatori, i quali sono passati nella banda di conduzione.

1.2 Giunzione P-N

Se poniamo a contatto i due cristalli di tipo P e tipo N otteniamo una giunzione P-N.

Per diffusione le lacune presenti nel cristallo P tenderanno a spostarsi in quello N, mentre gli elettroni liberi nel cristallo N tenderanno a spostarsi in quello P.

Questo fenomeno procede finché il potenziale elettrico generato dallo spostamento non è tale da controbilanciare il moto di diffusione.

In condizione di equilibrio, la giunzione P-N è caratterizzata da una regione di confine, detta di svuotamento, in cui avviene lo scambio di cariche tra le porzioni di cristallo differentemente drogate e da un potenziale elettrico crescente da P a N, che si stabilizza al di fuori di tale regione. Tale giunzione realizza un diodo a semiconduttore, ma allo stesso tempo costituisce una cella fotovoltaica.

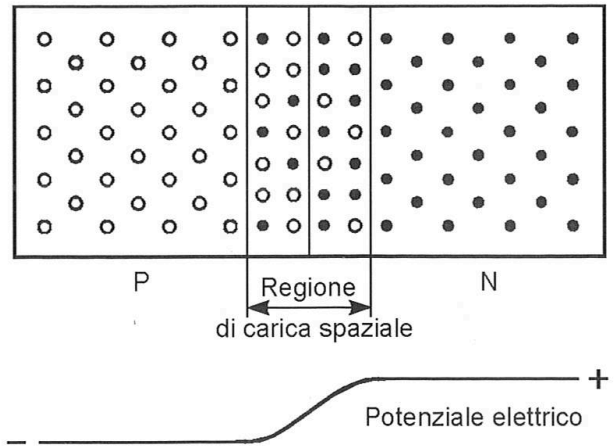


Figura 1.6 - Rappresentazione schematica della giunzione P-N.

1.3 Conversione fotovoltaica

Considerando una giunzione investita da un flusso luminoso, la relativa energia associata a tale flusso di fotoni è in grado di liberare un certo numero di coppie elettrone/lacuna. Tale energia dipende unicamente dalla frequenza della radiazione, sulla base di $E=h \cdot \nu$ dove h è la costante di Plank e ν è la frequenza della radiazione.

Le coppie di cariche così generate risentono del potenziale elettrico interno alla giunzione e si muovono di conseguenza, per cui gli elettroni generati nella giunzione P sono attirati verso la N, mentre le lacune generate da N sono attratte verso la P.

La cella fotovoltaica si comporta come un generatore con il polo positivo su P e quello negativo su N.

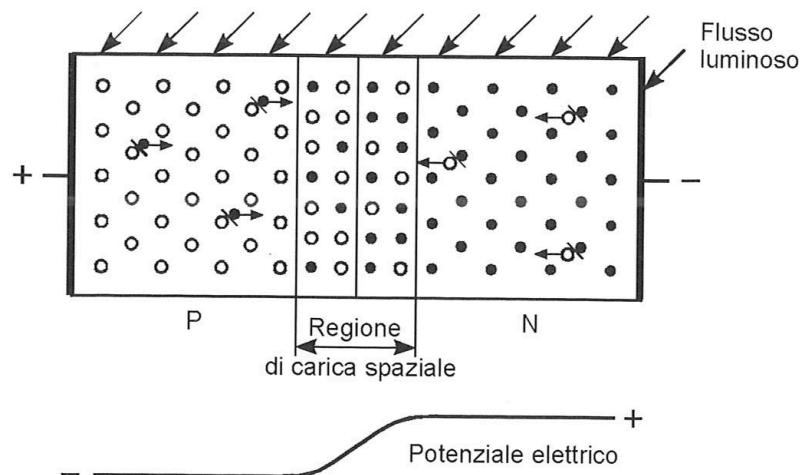


Figura 1.7 - Formazione delle coppie elettrone/lacuna in una giunzione P-N per effetto del flusso luminoso.

Frequenza e lunghezza d'onda sono in relazione tra loro con l'equazione $f=1/\lambda$, nel caso della radiazione luminosa solare si riportano valori della lunghezza d'onda per la luce visibile:

Rosso	0,700 – 0,645 μ m
Arancione	0,645 – 0,585 μ m
Giallo	0,585 – 0,575 μ m
Verde	0,575 – 0,490 μ m
Azzuro	0,490 - 0,455 μ m
Indaco	0,455 – 0,425 μ m
Violetto	0,425 – 0,380 μ m

Per il silicio, l'energia necessaria a liberare una coppia elettrone-lacuna corrisponde ad una lunghezza d'onda $\lambda = 1,15 \mu$ m, quindi la quota parte di radiazione con lunghezza d'onda minore ha energia sufficiente a creare coppie elettrone/lacuna e corrisponde al 75% di quella contenuta nello spettro solare, mentre la radiazione di λ maggiore non ha sufficiente energia e corrisponde al restante 25 %.

Al diminuire di λ , ai fotoni risulta associata un'energia sempre maggiore, anche in eccesso rispetto a quella richiesta; questa parte in eccesso è inevitabilmente perduta sotto forma di calore.

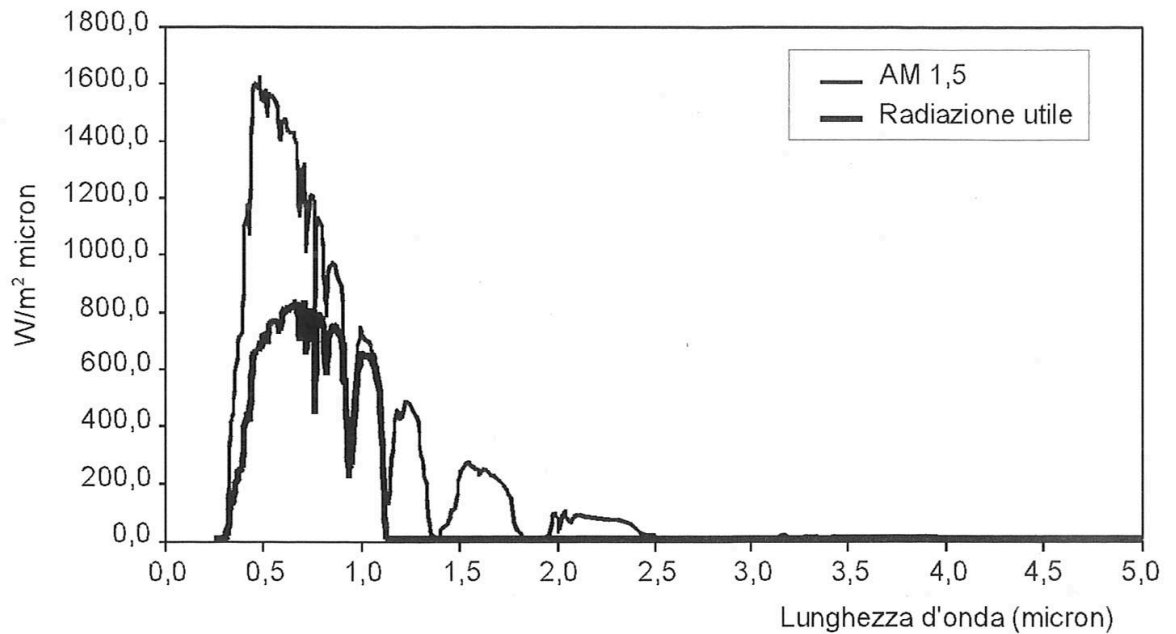


Figura 1.8 - Porzione della radiazione solare utilizzata dalle celle in silicio confrontata con la curva AM 1,5.

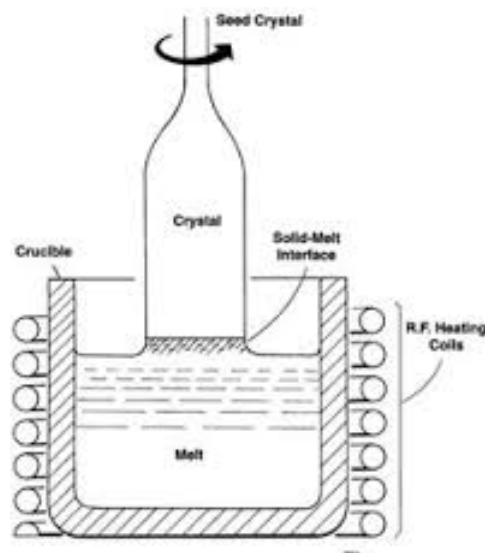
Il diagramma sopra riportato mostra la quantità di energia teorica ricavabile con una cella di silicio a partire dallo spettro di radiazioni; il rendimento effettivo delle celle fotovoltaiche sarà poi sensibilmente minore da quello che potrebbe sembrare, dato che intervengono numerose inefficienze.

Capitolo 2: Tipologie di celle fotovoltaiche, struttura dei moduli e processo di produzione

2.1 Pannelli in silicio monocristallino e policristallino

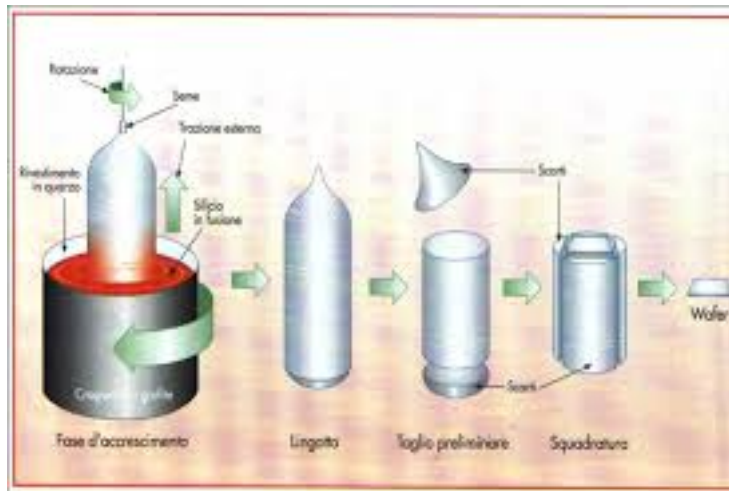
I moduli in silicio monocristallino e policristallino sono quelli che trovano più largo impiego nel mercato e vengono realizzati con tecnologie similari.

Il silicio monocristallino è ottenuto mediante un processo detto di melting: si parte da silicio cristallino ad elevata purezza che viene fuso a 1414°C in un crogiuolo di grafite, nel materiale liquido viene immerso un seme di silicio cristallino che, posto in lenta rotazione ed opportuno raffreddamento, permette di estrarre dal crogiuolo un lingotto cilindrico di materiale solidificato con diametri da 10÷20 cm e lunghezze fino a 200 cm.



Grazie a particolari tecniche di controllo della velocità di estrazione le impurità presenti si concentrano nella parte inferiore del lingotto, la quale viene asportata al fine di eliminarle.

Dopo aver sagomato il pezzo, esso viene tagliato tramite speciali seghe a filo in finissime e fragilissime fette chiamate “wafers”, con spessore di 150÷200 µm.



La particolarità di questa conformazione è che solo i primi strati di materiale assorbono la luce, si parla quindi di spessori di pochi micron, la restante quota di materiale funge da supporto meccanico.

Il silicio policristallino è un materiale costituito da cristalli di silicio disallineati e si realizza usando lo “scrap di silicio”, ovvero riciclando componenti tecnologici di scarto dalle industrie elettroniche.

Si procede innanzitutto sbriciolando e frammentando il materiale ed eliminandone le impurità con un’operazione che prende il nome di decappaggio, il materiale viene poi fuso e fatto ricristallizzare in maniera che i cristalli si dispongano in senso verticale.

Il pezzo solido viene squadrato e tagliato per ottenere blocchi di dimensioni idonee a essere tagliati a loro volta in wafers.



La cella non è ancora in grado di convertire i fotoni in cariche elettriche, deve subire delle altre lavorazioni:

- **Texturing (texturizzazione):** la cella viene immersa in una soluzione basica che serve a trasformarne la superficie liscia in una superficie rugosa, allo scopo di catturare il più possibile i raggi solari riducendone allo stesso tempo la riflessione.

Il wafer viene poi sciacquato, pulito ed essiccato.

- **Drogaggio:** La parte inferiore della cella viene drogata di tipo P, mentre la superficie superiore di tipo N. Così facendo la faccia superiore attira gli elettroni mentre quella inferiore li respinge, si crea così una differenza di potenziale e di conseguenza un campo elettrico, il quale genera il movimento degli elettroni. Il drogaggio viene fatto per stabilizzare le correnti all'interno della giunzione P-N, altrimenti le correnti risulterebbero troppo deboli per essere utilizzate.

- **Contattatura:** Una griglia d'argento viene applicata frontalmente alla cella, mentre sul retro è applicato uno strato di alluminio su tutta la superficie. Quando la luce solare investe le celle, i fotoni spezzano alcuni legami tra gli atomi di silicio, i quali seguono il campo elettrico e vengono incanalati nelle griglie, generando corrente elettrica. Le piste che compongono la griglia hanno spessori molto fini, nell'ordine dei 0,1 e 0,2 mm; due ulteriori linee di metallo, di spessore maggiore sono applicate alla cella e fungono da collettori, essi vengono saldati alla parte posteriore della cella seguente, creando così un collegamento in serie.

Dopo aver depositato queste piste metalliche, la cella viene posta per pochi secondi ad alte temperature in un apposito forno, permettendo così all'argento e all'alluminio di legarsi al silicio.

Come ulteriore trattamento antiriflettente, oltre a quello di texturing, viene depositato sulla superficie dell'ossido di titanio, che ha lo scopo di abbassare il coefficiente di riflessione fino all' 1% (solo texturing 4%).

Le celle vengono quindi testate per verificarne la qualità, in quanto se in un pannello fosse presente una cella di bassa qualità rispetto alle altre, questa

creerebbe un collo di bottiglia sufficiente a limitare la corrente in uscita dall'impianto, compromettendone il rendimento.

2.2 Struttura dei moduli con tecnologia al Silicio mono e poli cristallino

Indipendentemente dal tipo di silicio di cui sono composte le celle, sia esso monocristallino o policristallino, lo stato finale in cui si presentano è il medesimo, di conseguenza la struttura del modulo è la stessa.

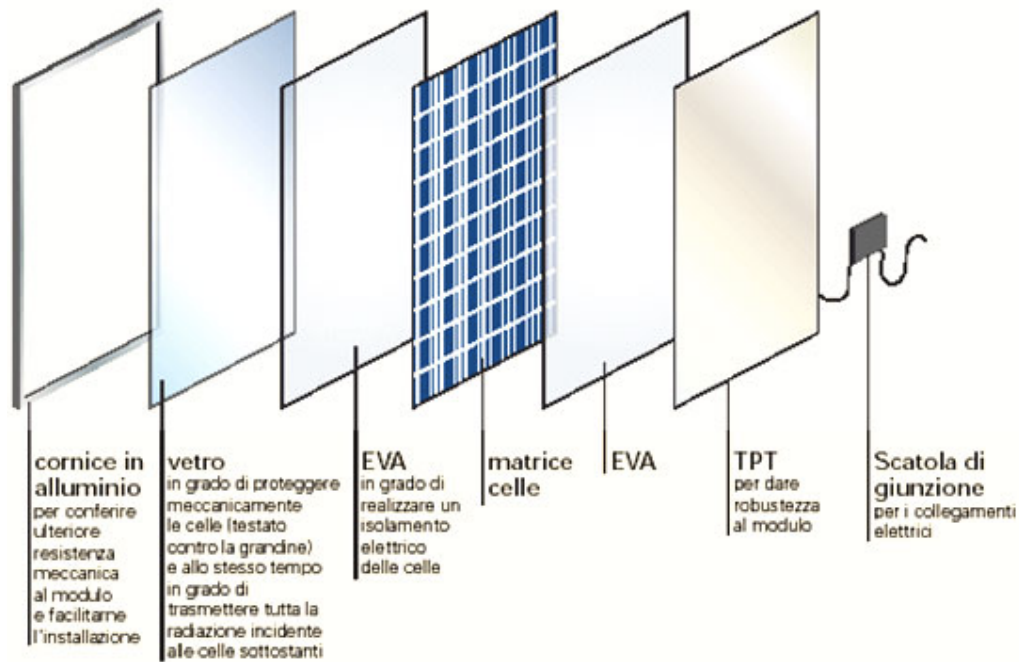
Si pongono in serie le celle saldandole tramite delle piste di rame, così facendo si ricavano polarità positive e negative, vengono poi collegate ad un circuito o ad un ulteriore modulo.

Esendo un pannello fotovoltaico è composto da strati, un vetro temperato ad alta trasparenza viene posto a protezione meccanica delle celle, esso viene fatto aderire alla cella da uno strato di EVA (Etilene Vinil Acetato).

Un secondo strato di EVA serve a fissare la parte posteriore delle celle ad un supporto, generalmente PVF (Polivinilfluoruro) un composto di materiale plastico con scarsa dilatazione termica.

Si pongono ora tutti questi strati in forno, al fine di ottenere una sigillatura rendendoli un pezzo unico. Dal processo detto di laminazione, appena descritto, possiamo considerare il modulo come un corpo unico, difatti nel caso un pannello venga danneggiato non è possibile ripararlo ma può solo essere sostituito.

Una cornice di alluminio permette il corretto fissaggio del pannello ai relativi agganci delle strutture di supporto.



2.3 Tecnologia a film sottile

Nella precedente tecnologia il materiale semiconduttore si presentava sotto forma di wafer, ora è possibile ottenerlo sotto forma di gas e depositarne strati sottilissimi nelle celle a film sottile.

Per realizzare questo tipo di tecnologia abbiamo bisogno di usare materiali particolari, ad esempio:

- Silicio amorfo, il quale ha una struttura del tutto simile a quella di un liquido sottoraffreddato
- Tellururo di cadmio
- Diseleniuro di Indio e Rame (CIS/CIGS)

2.3.1 Silicio amorfo (a-Si)

E' caratterizzato dalla disposizione disordinata delle sue molecole proprio come in un liquido, ma mantiene allo stesso tempo le qualità di un materiale solido, il termine amorfo quindi è riferito alla struttura cristallina dei suoi atomi.

Con il silicio amorfo non possiamo parlare di celle, in quanto si parla di deposizioni su superfici ampie.

Nell' a-Si (silicio amorfo), come già detto, gli atomi formano un reticolo disordinato e continuo ed a causa della loro disposizione, alcuni atomi hanno dei legami disponibili.

Questi costituiscono dei difetti nel reticolo e sono responsabili del suo comportamento elettrico.

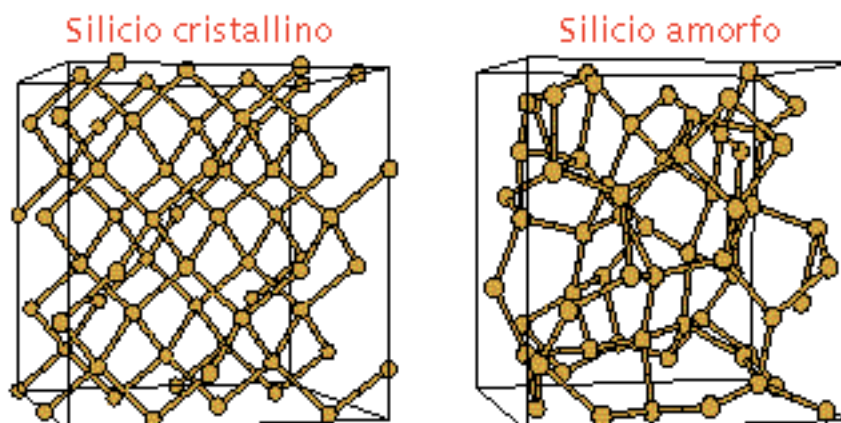
Il principale vantaggio dell' a-Si rispetto a quello cristallino sta nella sua produzione,

esso si presenta in forma gassosa, tramite speciali tecniche possiamo quindi depositarne film sottili su superfici ampie.

Questa è una tecnica vantaggiosa, in termini energetici, rispetto alla produzione di wafers.

Il silicio amorfo può essere drogato di tipo P e N, permettendone così l'uso per dispositivi elettronici.

L'instabilità delle prestazioni nel tempo, ha fatto sì che questa tecnologia non prendesse piede nei sistemi industriali, difatti è usata per alimentare piccoli elettrodomestici come calcolatrici ed altri dispositivi di piccola taglia.



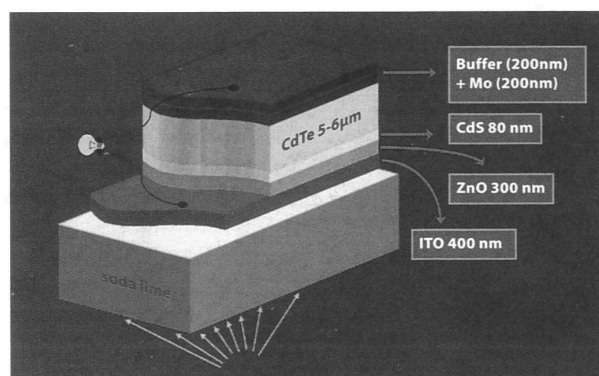
2.3.2 Tellururo di Cadmio (CdTe)

Questa tecnologia presenta molti vantaggi ed è una tecnologia a basso costo per quanto riguarda la sua produzione, a causa della semplicità del processo di deposizione e della quantità molto inferiore di materiale da depositare.

I costi ridotti sono giustificati dal tipo di materiale di cui è composto il CdTe, cioè cadmio e tellurio, i quali sono generalmente materiali di scarto derivanti dall'estrazione di minerali non ferrosi.

La cella solare di CdTe è composta da quattro parti:

- Il contatto frontale è formato da uno strato di ossido conduttore
- Un materiale finestra, cioè un film sottile di solfuro di cadmio CdS il quale rappresenta il contatto N della giunzione
- Il materiale assorbitore, un film sottile di tellururo di cadmio CdTe il quale rappresenta il contatto P della giunzione
- Contatto posteriore



2.3.3 Diseleniuro di indio e Rame CIS (CuInSe2)

Il materiale semiconduttore presente è un composto policristallino formato da Diseleniuro di Indio e Rame (CIS), ne esiste una variante arricchita con Gallio (CIGS) al fine di incrementarne le prestazioni.

Questo tipo di materiale è in grado di assorbire un vasto spettro di luce ed offrire una notevole potenza sviluppata, anche in condizioni meteo non ottimali.

Il CIS può essere arricchito con Gallio e Selenio formando un nuovo materiale il CIGS. Ora il nostro materiale è composto da Indio, Rame, Gallio e Selenio; questi quattro materiali rendono le prestazioni del CIGS molto più alte rispetto ad ogni altro film sottile.

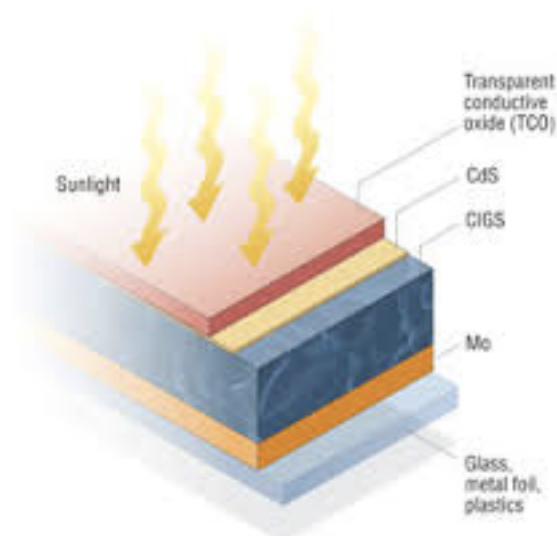
Infatti a parità di luce, produce più elettricità rispetto ad altri film sottili ed è estremamente stabile nel tempo, può quindi essere sfruttato per diversi anni.

La particolare caratteristica di questo materiale (CIS) è data dal fatto che assorbe il 99% dello spettro solare già nei primissimi strati di materiale, aggiungendo poi una piccola quantità di Gallio e Selenio, si copre l'intero spettro solare aumentandone conseguentemente l'efficienza.

I moduli CIGS sono realizzati mediante la deposizione di un nano inchiostro assorbente su di un sottile foglio di Alluminio, grazie all'Alluminio e alla sua elevata conducibilità si evita di depositare posteriormente uno strato posteriore che funga da elettrodo.

La flessibilità e adattabilità di questo tipo di materiale a varie forme, fa sì che possa essere utilizzato con successo in elementi architettonici e di design.

Una cornice di alluminio permette il corretto fissaggio del pannello ai relativi agganci delle strutture di supporto.



2.4 Struttura dei moduli a film sottile, tecnologia al Silicio amorfo

Per quanto riguarda i pannelli in Silicio amorfo non è propriamente corretto parlare di celle, infatti gli strati di Silicio sono applicati in aree più estese di una normale cella.

Il pannello al Silicio amorfo è costituito da una lastra di vetro trasparente, ma possono essere usate lamine di altro materiale ad esempio plastica o acciaio, su cui viene depositato un sottile strato di Silicio amorfo dello spessore di qualche millimetro.

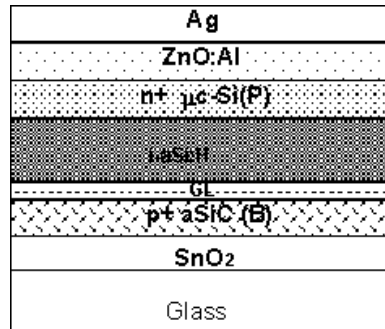
Partendo dall'alto verso il basso, cioè dal lato rivolto verso il sole, il modulo è così costituito:

- Primo strato: sul vetro è colato un materiale trasparente conduttore che lascia passare la radiazione solare e costituisce l'elettrodo frontale della cella, è indicato come TCO (Transparent Conductive Oxide), questo materiale è generalmente SnO_2
- Secondo strato: è formato da una lega di Silicio amorfo e Carbonio, esso rappresenta lo strato P
- Terzo strato: è formato da Silicio amorfo il quale può essere idrogenato per aumentarne l'efficienza della cella
- Quarto strato: è il Silicio drogato con Fosforo e rappresenta lo strato N.
- Quinto strato: è lo strato su cui viene posto il secondo strato di Alluminio, a volte anche argento, è formato da ZnO e funge sia da collettore di cariche che da riflettore posteriore, al fine di recuperarne le radiazioni
- Sesto strato: è costituito da un sottile strato di Fluoruro di magnesio (MgF_2), è l'ultimo strato e serve a ridurre la riflessione tra aria e vetro del modulo

I pannelli sono interconnessi tra loro tramite due fili elettrici posizionati ai lati della lastra, i quali servono a trasportare la corrente alla batteria o alla rete, in base al tipo di impianto posto in essere.

I moduli possono essere di stampo classico, cioè una struttura con telaio rigido fissata tramite delle cornici di alluminio, oppure in rotoli flessibili, usati per particolari installazioni di design o ad alta integrazione estetica.

Il fatto che sia disponibile in materiale flessibile, e che lo spessore del modulo sia di pochi millimetri e allo stesso tempo la colorazione del modulo è principalmente uniforme e nera rende questo tipo di tecnologia appetibile a chi cerca la massima integrazione estetica piuttosto che quella energetica, dato che il rendimento di questo particolare tipo di modulo sta tra il 4-6%.



Struttura del pannello al silicio amorfo a partire dal basso verso l'alto (superficie in vetro rivolta al sole)

Capitolo 3: Confronto tra tecnologie

Tecnologia	Silicio cristallino	Film sottile
Densità energetica [W/m ²]	145	80
Decadimento delle prestazioni nei primi 20 anni di esercizio [%/anno]	- 0,807	-0,256
Perdite per effetto della temperatura [%/°C]	-0,45	-0,25
Efficienza dei moduli [%]	13-19	6-12
Spazio richiesto per kWp installato [m ² /kWp]	7,5	12
Tipologia costruttiva	Alluminio anodizzato per le strutture, wafer di silicio per le giunzioni	Film sottile fra lamine di vetro con strutture in alluminio
Strutture di montaggio	Standard, disponibili a livello commerciale	Possono richiedere particolari configurazioni
Principali case costruttrici	Kyocera, Evergreen, Sanyo, Schuco, Canadian Solar, Sharp, Yingli, ET solar, Solon, Schott, Coenergy, REC solar, solarworld, Sunpower	First solar, Solyndra, Unisolar, Konarka, Dye solar, Bosch solar, Sharp, Abound solar

NOTA: Dati e tabella da :

<http://www.energyhunters.it/content/policristallino-o-film-sottile-nel-fotovoltaico-differenzevantaggi-e-svantaggi>

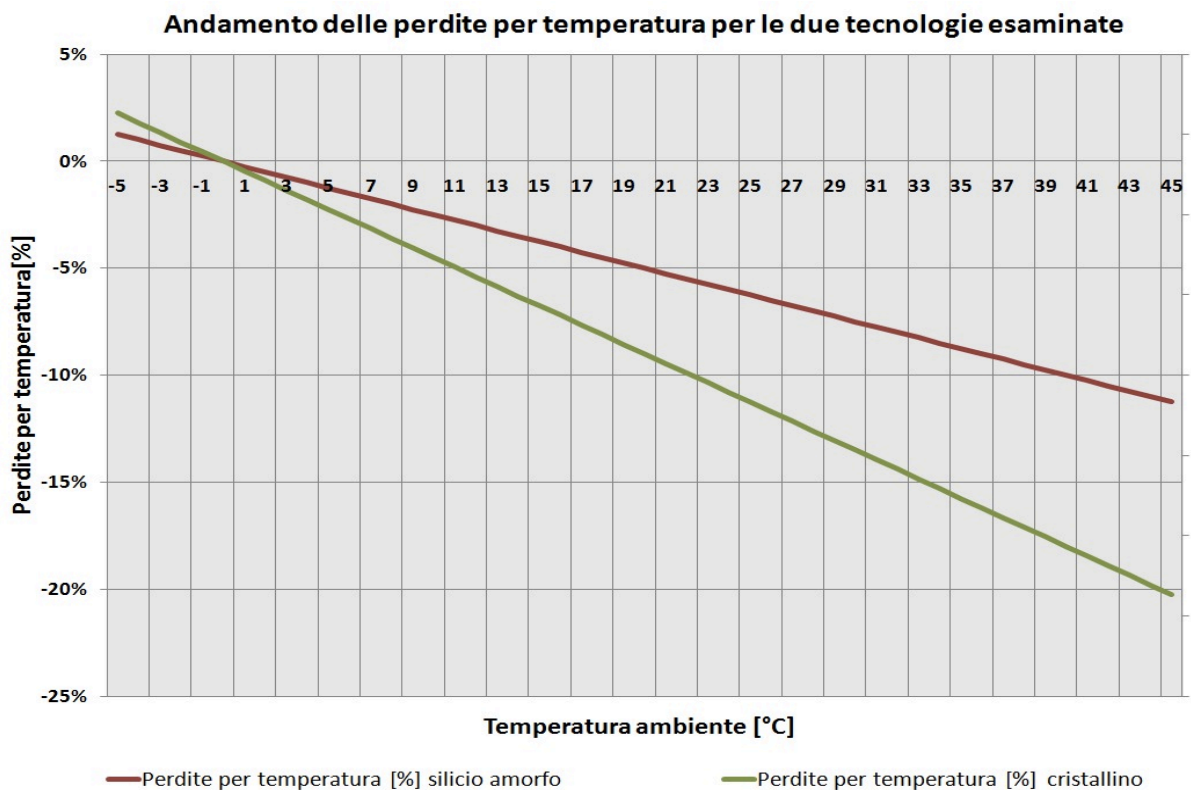
Si analizzano ora i dati in tabella:

Perdite per effetto della temperatura: All'aumentare della temperatura della cella aumenta la temperatura dello stesso reticolo del semiconduttore, maggiore è quindi il disordine molecolare superficiale degli elettroni in banda di conduzione, ciò impedisce i movimenti utili alla conduzione.

In sostanza il disordine degli elettroni che cresce con l'aumentare della temperatura riduce la banda di valenza del semiconduttore e conseguentemente la sua capacità di assorbire fotoni dalla luce, ciò riduce la tensione della cella e quindi della sua potenza erogata.

Quanto detto è in riferimento alle tecnologie al Silicio cristallino, per quanto riguarda il film sottile, esso opera a parità di potenza a tensioni superiori, e questo fa sì che le perdite per effetto della temperatura siano più contenute.

Quindi nelle zone dove le temperature medie sono elevate i moduli a film sottile hanno performance più stabili rispetto al cristallino.



Nel grafico sono rappresentate le perdite per effetto della temperatura tra le due tecnologie al variare della temperatura esterna.

In rosso è rappresentata la tecnologia a film sottile nel caso del Silicio amorfo mentre in verde la tecnologia a Silicio cristallino.

Notiamo che a 0° di temperatura ambiente abbiamo i valori di rendimento nominale, a temperature più basse abbiamo guadagni di rendimento, con l'aumentare della temperatura invece i pannelli degradano il loro rendimento.

Quindi nelle zone in cui l'irraggiamento è elevato e tale da generare alte temperature e lo smaltimento termico non è sufficiente da evitare alte temperature d'esercizio dei moduli, la tecnologia al silicio cristallino registra un calo notevole del rendimento rispetto a quello nominale, si valuta così caso per caso la convenienza della tecnologia a film sottile in base alle temperature di esercizio.

Decadimento delle prestazioni nel tempo ed efficienza dei moduli:

Dai dati presenti in tabella notiamo che il Silicio cristallino ha un'efficienza del 13% mentre quello del Silicio amorfo (film sottile) è circa del 9%, quindi a parità di superficie e potenza installata il film sottile ha rendimenti minori rispetto al cristallino.

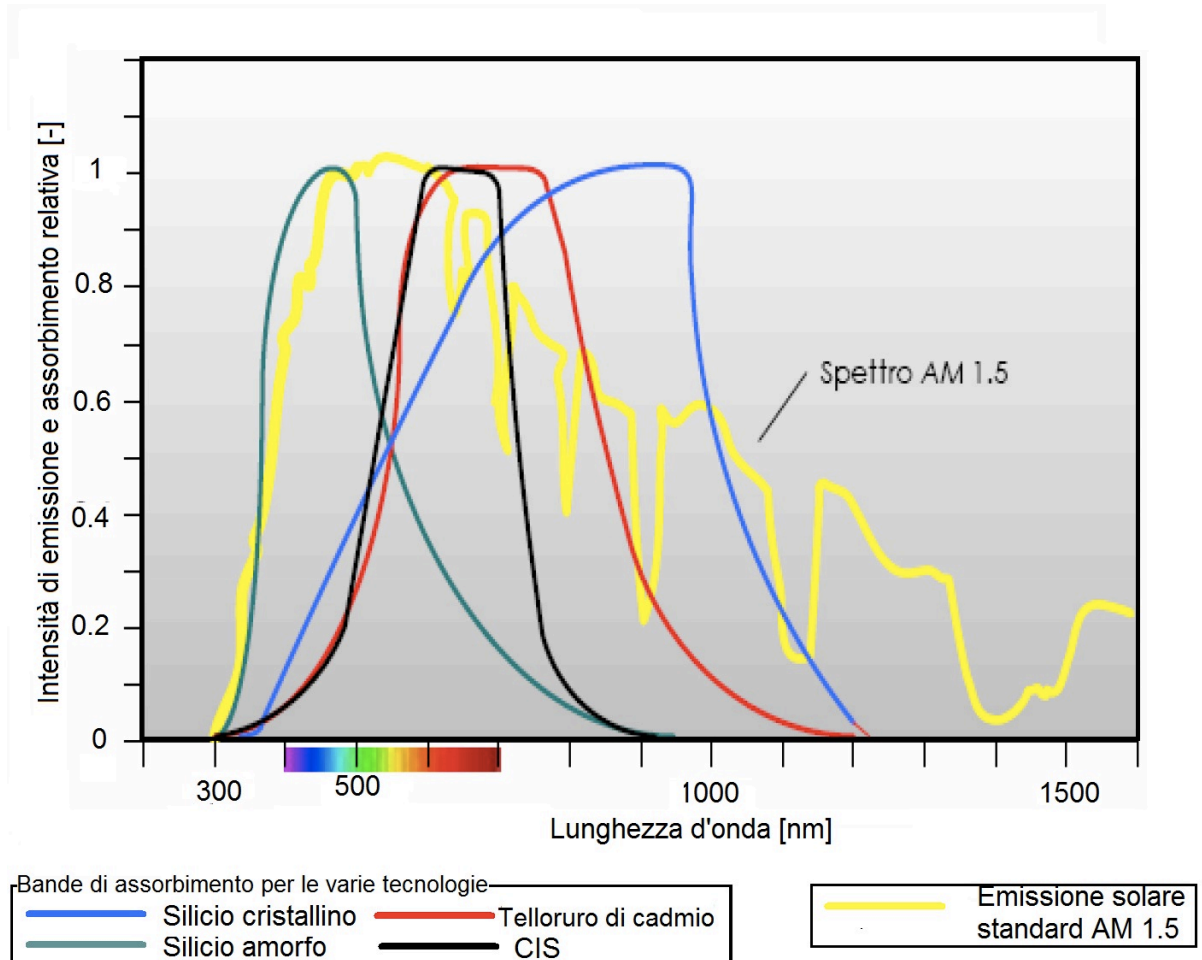
I pannelli a film sottile hanno però due principali vantaggi, i quali compensano il basso rendimento energetico:

- Hanno un minore decadimento delle prestazioni nel tempo, il film sottile invecchia molto meno velocemente del cristallino
- Hanno un maggiore fattore di conversione della luce diffusa, il quale si traduce quindi in un maggiore rendimento complessivo in condizioni di basso irraggiamento: cioè quando si ha foschia, ombre o condizioni non ottimali .

Negli ultimi mesi l'azienda americana First Solar ha diramato un comunicato in cui sosteneva di aver raggiunto efficienze del 21% con tecnologie a film sottile al CdTe, ovviamente questi sono dati da laboratorio e non paragonabili alle reali installazioni domestiche e industriali, però è un dato che fa ben sperare nel futuro delle tecnologie a film sottile.

Razione alla luce diffusa : La luce solare quando entra in atmosfera si divide in 4 componenti: la componente diretta che incide direttamente i moduli, quella diffusa che viene "spalmata" su tutta la volta celeste e quella riflessa, una quarta componente viene assorbita dagli strati atmosferici e quindi persa.

Supponendo di essere in condizioni di cielo sereno e sgombro, viene riportata in ascissa del grafico la lunghezza d'onda della radiazione e dello spettro di assorbimento per le varie tecnologie mentre in ordinata lo spettro di emissione del sole e quello di assorbimento entrambi normalizzati.



Si nota subito che il Silicio cristallino ha una banda di assorbimento larga, la quale comprende anche raggi infrarossi, ma che spazia in frequenze dove il contributo energetico è più basso e l'intensità della radiazione è minore.

Il Silicio amorfo ha una banda di assorbimento più stretta ma centrata a frequenze maggiormente energetiche e con maggiore emissività.

Quando il cielo è coperto lo spettro di emissione (giallo) diminuisce a tutte le frequenze e la luce diffusa è prevalente rispetto a quella diretta; i pannelli fotovoltaici in Silicio Amorfo assorbono più radiazioni, poiché le poche frequenze che ho nel blu (cristallino) non rendono molto. Quando il pannello fotovoltaico non è orientato completamente, la componente diffusa aumenta

rispetto a quella diretta, per motivi geometrici abbiamo sempre una maggiore resa nel film sottile che riesce a captare meglio la componente diffusa.

Nel caso invece si abbiano condizioni ottimali di irraggiamento la resa fotovoltaica minore è della tecnologia al Silicio cristallino, esso raccoglie uno spettro di frequenze meno energetiche ma più numerose e cariche di radiazione diretta, fanno sì che la resa globale sia maggiore.

E' consigliabile quindi di installare film sottile dove le condizioni di irraggiamento non sono sempre ottimali, mentre in caso di prestazioni ottimali il Silicio cristallino è più performante a parità di potenza installata.

Aspetti economici: I prezzi dei pannelli fotovoltaici negli ultimi 10 anni sono diminuiti grazie all'aumento esponenziale della domanda che ha fatto ridurre i costi di produzione in larga scala, nonostante ciò nel nostro Paese la crescita è stata drogata dall'uso di incentivi, poi diminuiti drasticamente.

In Italia, come a livello mondiale, il trend di nuove installazioni è positivo: si parla del +12 % rispetto alla media del 2015, nonostante la fine degli incentivi porti data Giugno-Ottobre 2015.

I prezzi dei pannelli fotovoltaici hanno subito una costante diminuzione secondo i dati di Forbes, parlando di una media mondiale, siamo arrivati a 0,6€/Watt, il che significa che per un modulo da 300 watt si spendono appena 180€, in Italia e in Europa i prezzi però sono ancora più alti di circa il 30%, parliamo ovviamente solo del modulo fotovoltaico. In un impianto completo c'è bisogno anche di un inverter il quale ricarica il costo energetico di circa 0,5€/Watt, cavi, supporto per pannelli, contatori e installazione.

Il prezzo dei pannelli a film sottile è ancora più basso con una media che si stabilizza attorno ai 0,5-0,6 € per Watt.

Capitolo 4: Fotovoltaico e inquinamento

4.1 Agenti chimici e inquinanti nella produzione e all'interno dei moduli

Nonostante l'energia elettrica derivata dalla tecnologia fotovoltaica sia pulita, cioè non rilascia emissioni nocive per l'uomo o per l'ambiente durante la sua produzione, lo stesso non si può dire per quanto riguarda la produzione dei moduli fotovoltaici.

Durante il loro processo produttivo sono adoperati elementi che risultano dannosi per la salute dell'uomo, viene di seguito riportata una tabella riassuntiva.

Tecnologia Fotovoltaica	Metalli
Silicio cristallino	Stagno, Piombo, Rame, Boro, Fosforo, Titanio, Argento, Alluminio
Silicio amorfo e microcristallino	Stagno, Piombo, Indio, Germanio, Zinco, Boro, Fosforo, Rame, Argento, Alluminio, Cromo
CdTe	Cadmio, Tellurio, Stagno, Indio, Rame, Piombo, Zolfo, Piombo, Argento
CIGS	Molibdeno, Rame, Indio, Gallio, Selenio, Cadmio, Zinco, Boro, Piombo, Argento, Alluminio

(Elementi pericolosi presenti nei moduli fotovoltaici, fonte ENEA)

Materiali	Fase di processo in cui è usato	Pericolosità ed effetti sulla salute umana
Gallio Arsenico	Chemical Vapour Deposition (CVD) (celle a concentrazione)	Cancerogeno. Sangue, reni, polmoni
Cadmio	CdTe e CdS deposizione CdCl ₂ trattamento	Cancerogeno. Reni
Cloro-silano	a-Si e c-Si deposizione	Irritante
Diborano Germano Fosfina	a-Si dopaggio, deposizione	Sistema Nervoso Centrale Sistema Gastrointestinale Reni, sangue, polmoni
Ossicloruro di fosforo	c-Si dopaggio	Irritante. Reni
Idrogeno silano	a-Si deposizione	Irritante, infiammabile.
Fluoruro di idrogeno Tetracloruro di carbonio	Etching	Irritante, cancerogeno, gas serra. Ossa, denti, fegato
Seleniuro di idrogeno Idrogeno solforato	CIS trattamento	Irritante, infiammabile. Sistema Nervoso Centrale Sistema Gastrointestinale
Indio Tellurio Selenio Rame	CIS deposizione	Irritante. Fegato, polmoni, ossa Sistema Nervoso Centrale Sistema Gastrointestinale
Piombo Stagno Molibdeno Argento	Contattatura	Sistema Nervoso Centrale Sistema Gastrointestinale Sangue, organi riproduttivi, reni
Acido nitrico Idrossido di sodio	Lavaggio wafer	Irritante, corrosivo

(Materiali e sostanze usate nel processo di fabbricazione dei moduli e relativi effetti sulla salute umana, fonte ENEA)

Come è possibile capire dalla tabella, tutti i materiali e processi di fabbricazione dei pannelli fotovoltaici generano possibilità di dispersione nell'ambiente di materiali tossici.

I problemi di inquinamento derivanti dai pannelli solari si concentrano nelle fasi di produzione e fine vita degli stessi.

Nella fase di produzione energetica si potrebbero avere problemi di rilascio di sostanze inquinanti solamente in caso di incendio, esplosione o eventi atmosferici non previsti nella normale vita di un impianto.

La fase di fine vita, cioè quella legata allo smaltimento dei moduli verrà trattata ampiamente in seguito.

4.2 Pericolosità del CdTe

La messa in commercio di pannelli al Tellururo di Cadmio ha suscitato molte perplessità tra gli esperti, infatti il Cadmio è una sostanza tossica e prodotti a base di questo elemento sono classificati come tossici o addirittura cancerogeni.

La stessa Comunità Europea tramite un'apposita direttiva vieta l'utilizzo di sostanze cancerogene all'interno di materiale elettrico e computer.

Il Cadmio è un metallo pesante e si ottiene generalmente come sottoprodotto dalla produzione di Zinco (circa 80%) e Piombo (circa 20%), in quantitativi tali da renderlo di facile reperibilità (20.000 tonnellate all'anno).

Il Tellururo è un elemento chimico che ha proprietà intermedie tra metalli e non metalli, non è molto comune e si ottiene come sottoprodotto dal processo di raffinazione del Rame.

Il Tellururo di Cadmio di per sé è molto più stabile dei suoi singoli costituenti, la sua pericolosità e cancerogenicità è per ora solo un sospetto, tramite alcuni test si è riscontrato che le dosi letali di CdTe siano circa 15 grammi su chilo di peso corporeo, il che significherebbe di ingerire il contenuto di centinaia di moduli fotovoltaici.

Un alto rischio sarebbe quello del rilascio del Cadmio dalla decomposizione dei moduli, questo avverrebbe sottoponendo i moduli a temperature di circa 1000°C ma il vetro in cui sono incapsulati i moduli, avendo una temperatura di fusione minore fondendosi ne bloccherebbe la fuoriuscita.

Si deve inoltre sottolineare che le sostanze che scaturiscono da un incendio sono ben più tossiche e quantitativamente numerose da rendere superfluo le fuoriuscite eventuali di Cadmio.

Il rischio relativo alle dispersioni di Cadmio nell'ambiente non è un rischio tangibile, o meglio, le quantità di sostanze rilasciate dai pannelli non ne giustificando un eventuale preoccupazione ambientale o tossicologica.

Fin dall'inizio della sua produzione le aziende produttrici si sono incaricate di ritirare e riciclare questo tipo di pannelli, se ne recupera il 90% del vetro e 95% del semiconduttore.

Inoltre il vetro, il Cadmio, il Tellururo e lo Stagno vengono recuperati e rivenduti alle aziende che ne fanno uso, mentre lo strato di EVA (etil vinil acetato) e lo Zolfo derivante dal film di CdS vengono smaltiti.

	Cd	Te	CdTe
Densità a 25°C [kg/m³]	8,65	6,24	5,85
T_{fusione} [°C]	321	450	1092
T_{ebollizione} [°C]	767	988	1130
c_p a 25°C [J/kg K]	231	202	210

Densità, temperatura di fusione, di ebollizione e calore specifico di Cd,Te e CdTe

T (°C)	500	760	900	1000	1100
Durata della simulazione (min)	60	30	30	120	240
Rilascio di Cd (%)	0,2	0,6	0,4	0,5	0,4

Risultati dei test di simulazione di incendi di moduli CdTe

Capitolo 5: Quadro generale sulla potenza installata in Italia e previsione sulla quantità di rifiuti prodotta dai pannelli a fine vita

5.1 L'industria del fotovoltaico italiano

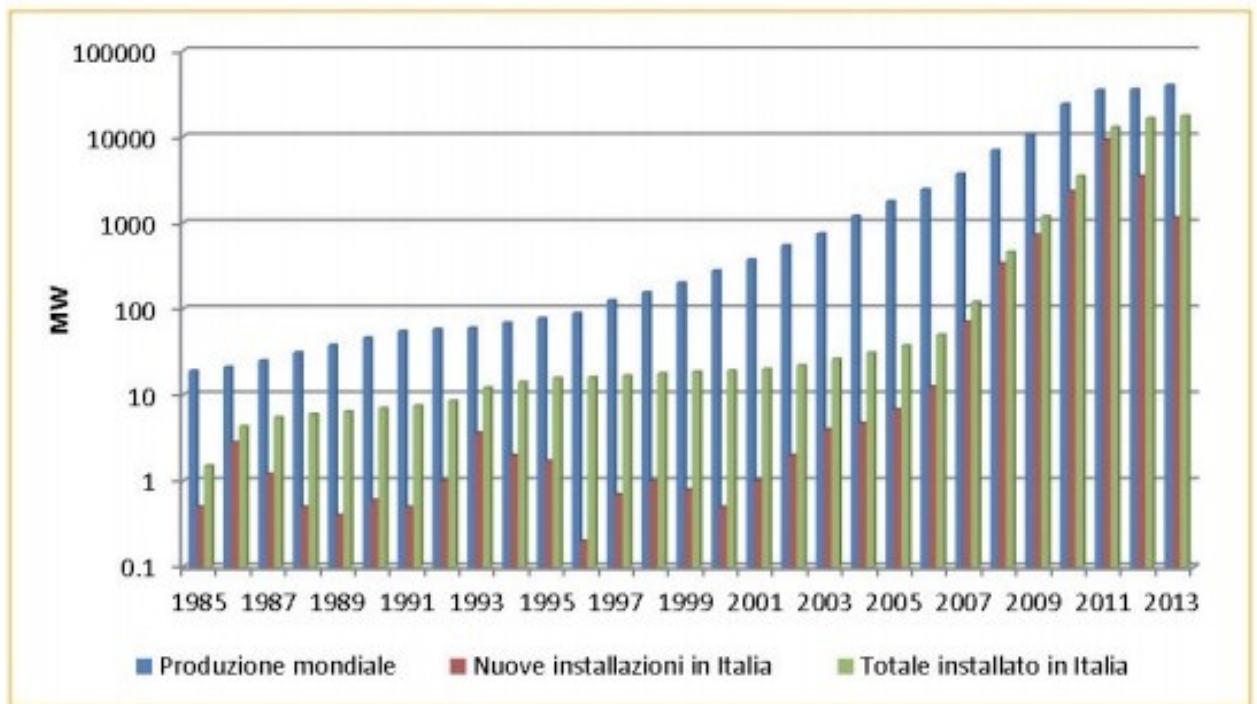
L'evoluzione dell'industria e della potenza fotovoltaica installata in Italia è stata dettata dai diversi interventi legislativi volti a favorirne la diffusione e che si sono succeduti a partire dai primi anni 80.

- Legge 308 del 29/5/82 per l'elettrificazione rurale
- Anni 90, impianti dimostrativi finanziati con diversi strumenti tra cui il programma Valoren e THERMIE.
- Programmi nazionali e regionali "Tetti Fotovoltaici", Decreto 16/3/2001 del Ministero dell'Ambiente (Incentivazione in conto capitale)
- DLgs n.387 del 29/12/2003, Attuazione della direttiva 2001/77/ CE relativa alla promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili
- DLgs n.387 del 29/12/2003, Attuazione della direttiva 2001/77/ CE relativa alla promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili.
- Decreti attuativi del 28/7/2005 e del 6/2/2006, 1° Conto Energia.
- Decreto del Ministero dello Sviluppo Economico del 19/2/2007, 2° Conto Energia.
- Decreto del Ministero dello Sviluppo Economico del 6/8/2010, 3° Conto Energia.
- Decreto del Ministero dello Sviluppo Economico del 5/5/2011, 4° Conto Energia.
- Decreto del Ministero dello Sviluppo Economico del 5/7/2012, 5° Conto Energia.

In realtà, come si può vedere dalla figura, si può parlare di una vera e propria diffusione del fotovoltaico solo con l'introduzione, anche in Italia, del concetto di incentivazione in conto energia, analogamente a quanto avvenuto in altri Paesi in precedenza (Germania).

Il pagamento, per un periodo molto lungo (20 anni), di una tariffa ritenuta remunerativa e fissa nel tempo per ogni kWh prodotto e immesso in rete dagli impianti grid connected ha favorito la nascita di piccoli e grandi nuovi produttori di energia distribuiti su tutto il territorio nazionale.

I programmi incentivanti hanno in parte consentito anche lo sviluppo di un'industria italiana di moduli fotovoltaici che ha avuto il suo picco produttivo nel 2011, poi il crollo dei prezzi dovuto al crescente divario tra offerta e domanda sul piano internazionale ha messo in crisi queste giovani aziende, molte delle quali hanno dichiarato bancarotta o sospeso la produzione.



5.2 Previsione sulla quantità di rifiuti prodotti dai pannelli a fine vita

Come può essere facilmente intuibile la produzione di rifiuti generati dai pannelli fotovoltaici a fine vita è strettamente correlata con la crescita del mercato fotovoltaico.

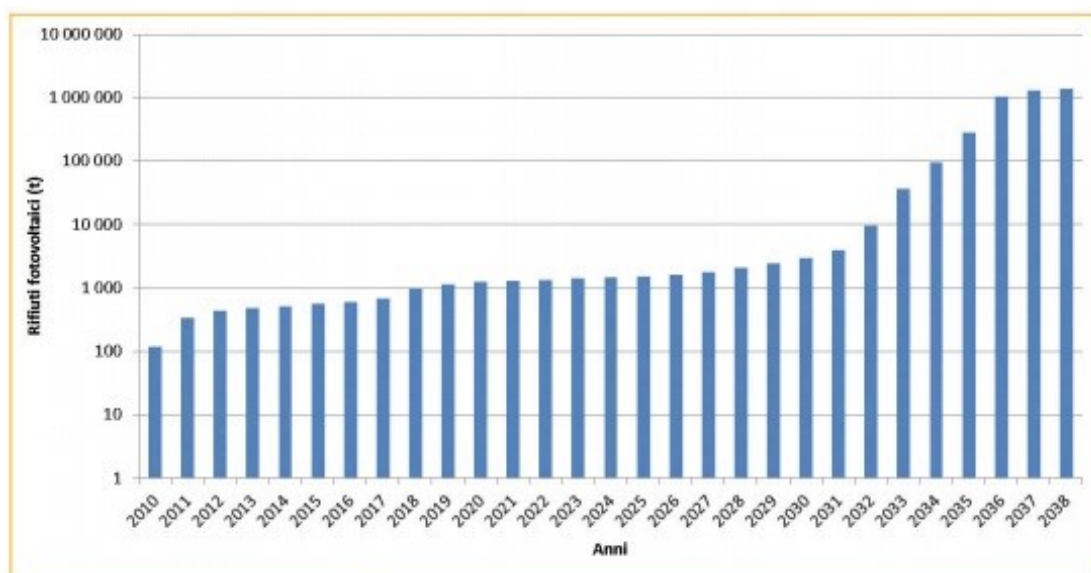
Non è possibile tuttavia quantificare con esattezza l'entità dei rifiuti prodotti dato che incapperemmo in alcuni variabili non quantificabili come: scarti dovuti a difetti di fabbricazione, guasti o danneggiamenti.

Teoricamente la vita utile dei moduli fotovoltaici è infinita in quanto non presentano parti meccaniche in movimento, ma nella realtà la loro vita si attesta attorno ai 25-30 anni dopodiché si assiste ad un degrado dei materiali dovuti agli agenti atmosferici e ad una degradazione consistente delle prestazioni.

Le principali cause di tale diminuzione delle prestazioni sono:

- Penetrazione dell'umidità
- Delaminazione dell'incapsulante
- Ossidazione dei contatti elettrici

Dai dati forniti da ENEA, si desume che si ha una produzione di rifiuto di circa 70-80 tonnellate per ogni Mega Watt installato, ipotizzandone una durata massima di funzionamento di 25 anni e dai dati sull'installato riportati in precedenza, si ottengono le previsioni di rifiuto generato nei prossimi anni.



Dalla figura si nota come dopo il 2030 dovrebbe avvenire la variazione di pendenza della curva di crescita dei rifiuti, ciò è in linea con le previsioni in scala mondiale.

5.3 Quantità di agenti inquinanti prodotti dai rifiuti, in relazione allo studio Cobat ed ENEA

Da alcuni anni il centro ricerche ENEA di Portici è impegnato in attività sperimentali, con lo scopo di valutare l'impatto ambientale dei pannelli fotovoltaici durante la loro fase di fine vita.

In particolare è presente uno studio che ha permesso di valutare il rilascio di metalli nell'ambiente da parte di pannelli danneggiati e di verificarne l'effetto ecotossicologico.

Il risultato dello studio sperimentale sul rilascio dei metalli e dei loro effetti sembrano confermare i motivi di attenzione alla problematica esposta.

Sono stati riscontrati casi di rilasci non trascurabili di metalli pesanti da moduli di Silicio cristallino, soprattutto da quelli più vecchi costruiti negli anni 80; per quanto riguarda la fase di fabbricazione sono stati i moduli a film sottile, contenenti Selenio e Cadmio, a risultare più impattanti.

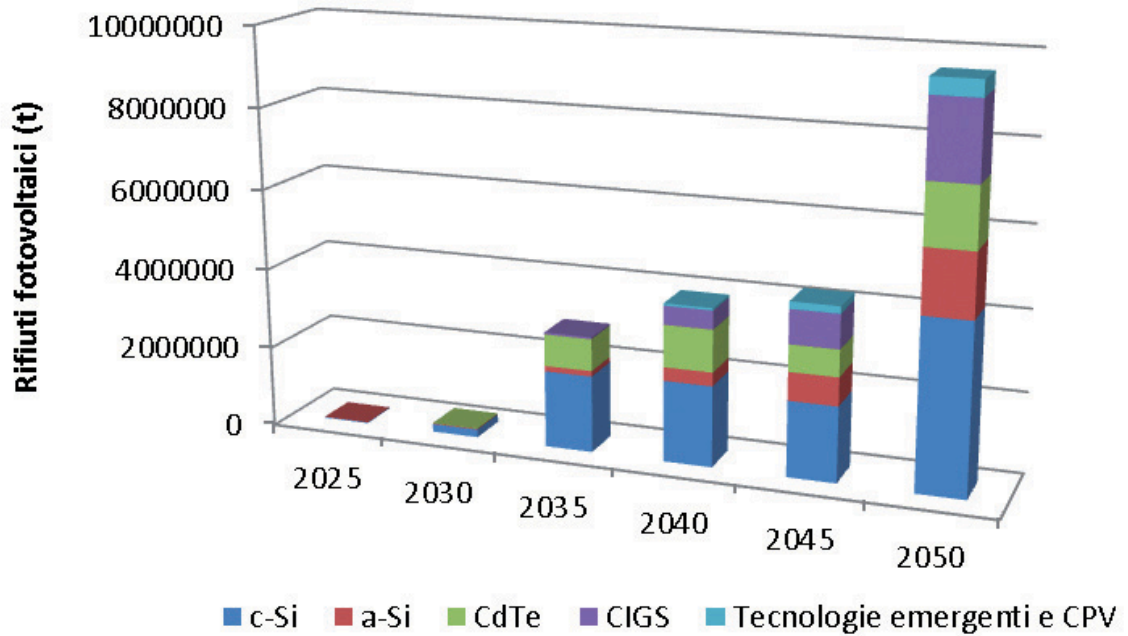
Ad ogni modo, sebbene vengano prodotte sostanze tossiche e nocive si parla sempre di piccole quantità di materiale, per capirne l'entità: per il milione di tonnellate di rifiuti previsti nel 2036 il contributo totale di Piombo e Cromo derivante non risulta superiore alle 10.000 tonnellate in Italia e 30.000 tonnellate in Europa.

Si pensi, che annualmente nel mercato europeo vengono introdotte 800.000 tonnellate di batterie per auto, 190.000 tonnellate di batterie industriali e 160.000 tonnellate di pile portatili; tutte queste contengono metalli pesanti come Piombo, Cromo, Cadmio e Mercurio.

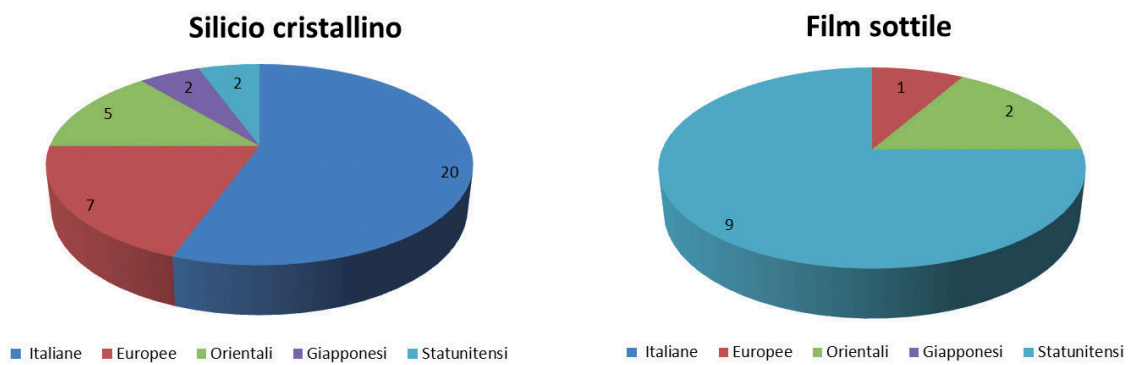
Di seguito sono riportati degli interessanti grafici relativi alla distribuzione e tipologie di pannelli, ricavati dallo studio del 2008 finanziato dal consorzio COBAT (Consorzio Nazionale Raccolta e Riciclo) in collaborazione con ENEA.

Grazie all'accordo firmato tra COBAT e il comitato IFI, il quale raccoglie l'80% delle industrie fotovoltaiche italiane, nasce la prima filiera italiana per la

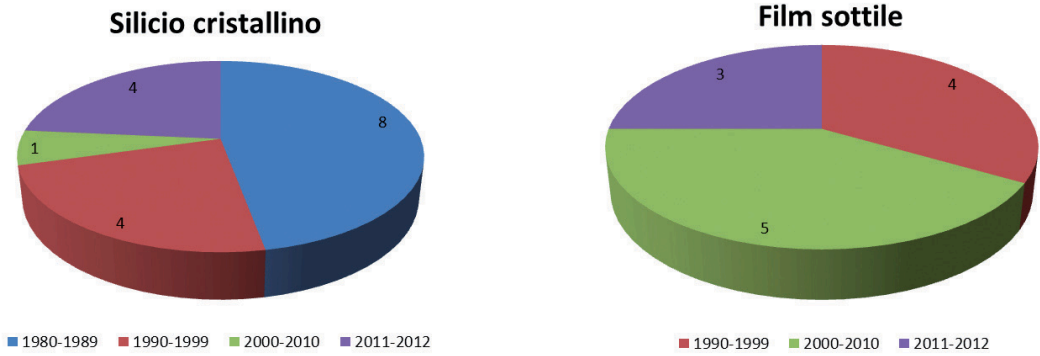
raccolta, il riciclo e lo smaltimento dei pannelli fotovoltaici a fine vita, tale progetto si chiamerà “SunMeet”.



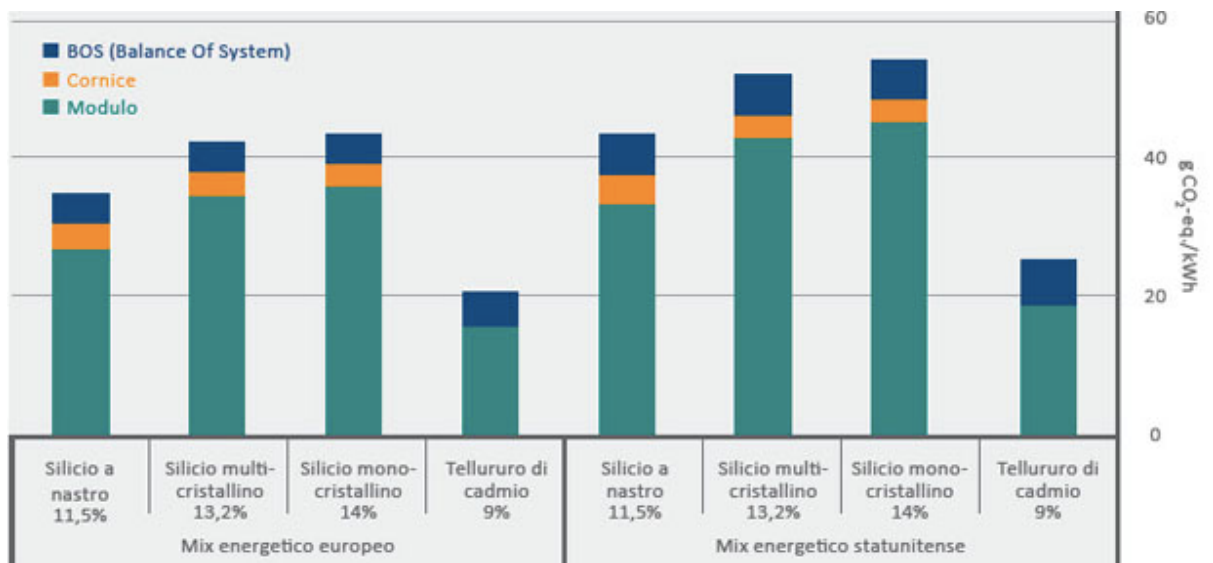
Previsione sui rifiuti fotovoltaici prodotti in Europa per tipologia.



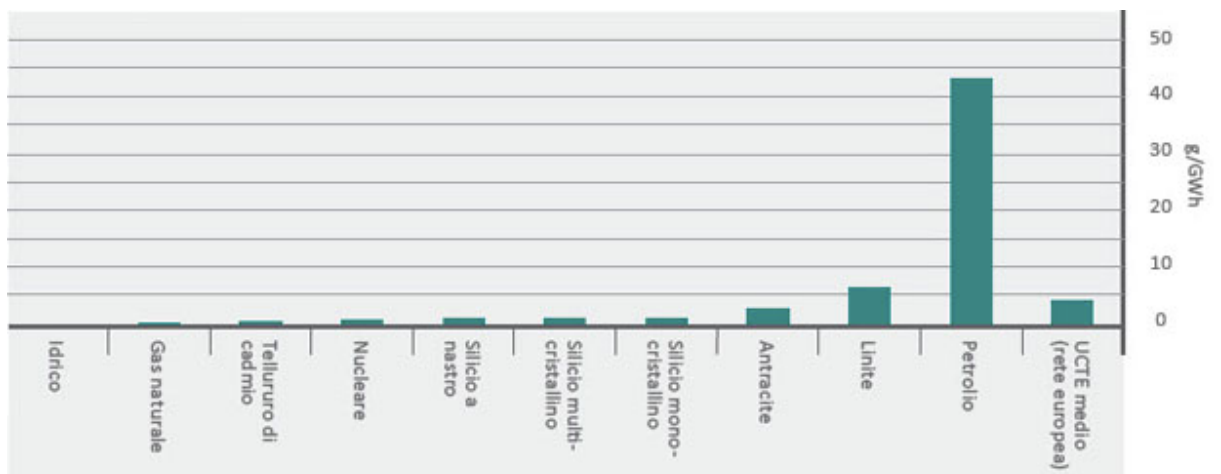
Distribuzione dei pannelli in base alla tipologia e provenienza geografica



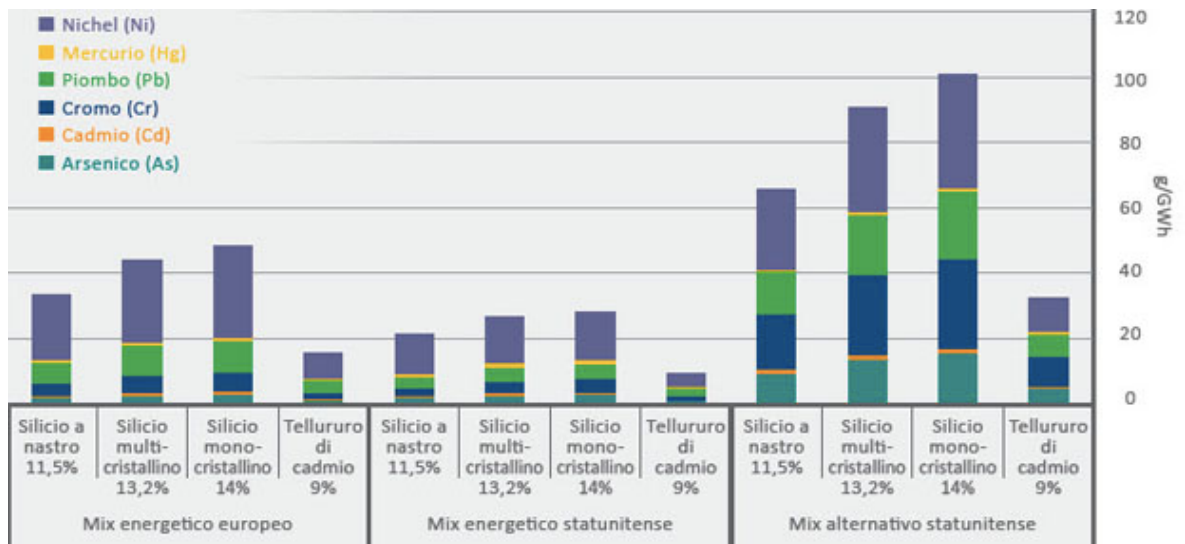
Distribuzione dei pannelli in base alla tecnologia ed anno di fabbricazione.



Quantitativo di gas serra di cui sono responsabili i moduli al Silicio e dal Tellururo di Cadmio.



Quantitativo di emissioni atmosferiche di Cadmio, relativo al ciclo di vita dei sistemi fotovoltaici ed altre fonti energetiche.



Quantitativo di emissioni atmosferiche di metalli pesanti, relativo al ciclo di vita di alcuni sistemi fotovoltaici.

Capitolo 6: I processi di riciclaggio

6.1 Processo di riciclaggio Deutsche Solar

La Deutsche Solar è una società affiliata alla Solar World, nel 2003 ha sviluppato un processo pilota che riguarda il recupero e il riciclo di moduli al Silicio cristallino, essendo questo il prodotto su cui punta maggiormente il gruppo.

Il processo è costituito da due fasi: trattamento termico e trattamento chimico.

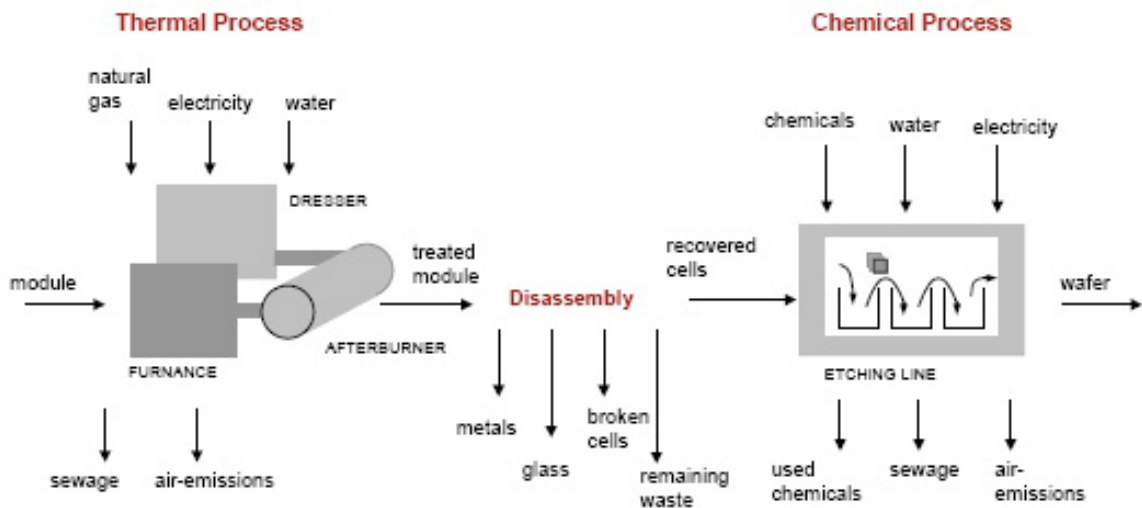
Nella fase di trattamento termico i moduli vengono posti in un forno di incenerimento, il quale ad una temperatura di 600°C decompone i materiali plastici bruciandoli, questi materiali plastici sono l'EVA e il foglio polimerico Tedlar che ne costituisce la copertura.

La fase appena descritta è funzionale al disassemblaggio, esso avviene manualmente, risultando molto più semplice e rapido senza la copertura dei materiali polimerici.

I prodotti gassosi emessi dalla combustione dei materiali polimerici, contengono composti organici i quali vengono trattati da un post combustore ed in seguito depurati grazie ad un depuratore di fumi.

I metalli, il vetro e le celle vengono quindi separati a mano, i primi due vengono inviati alle rispettive filiere di riciclo, mentre le celle vengono avviate al trattamento chimico.

Se questa fase viene svolta correttamente, il vetro può essere recuperato completamente intatto o comunque può essere usato come materia prima di riciclaggio.



La parte di trattamento chimico prevede che le celle vengano recuperate intatte, vengono quindi rimossi gli altri strati di materiali che ricoprono il wafer, cioè lo strato di metallo superiore e posteriore così come lo strato di rivestimento antiriflettente e la giunzione P-N.

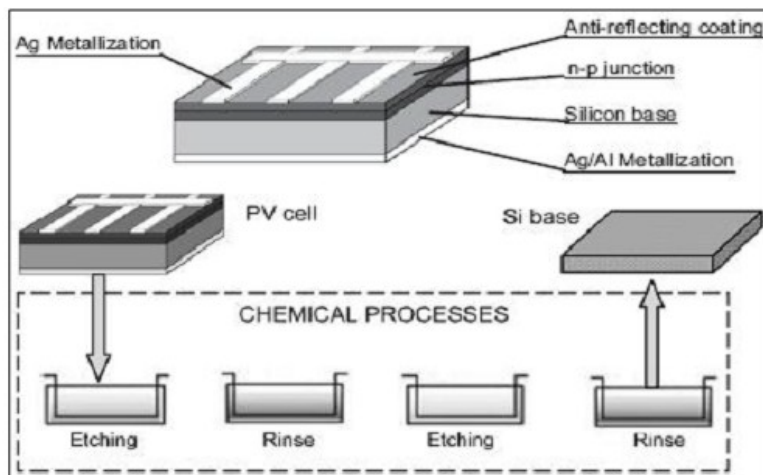
Questa operazione consiste in diversi bagni e attacchi chimici, si utilizzano composti che variano in base ai materiali utilizzati alla costruzione della cella.

Le sostanze maggiormente utilizzate sono:

- HF Acido Fluoridrico
- HNO₃ Acido Nitrico
- CH₃COOH Acido Acetico
- H₂O₂ Perossido di Idrogeno

Queste attaccano la superficie della cella, rimuovendo le altre sostanze in modo che il Silicio possa essere recuperato per la produzione di nuove celle, è importante quindi non danneggiare lo spessore della cella per non perdere Silicio nel processo di separazione dagli altri componenti.

L'Argento utilizzato nei contatti elettrici può essere recuperato dalla soluzione che lo ha "sciolto" tramite processi di elettrolisi.



Processo di bagno chimico per la rimozione degli strati di materiale che ricoprono il wafer di Silicio

Sia le celle intatte che quelle rotte sono utili al processo di riciclo, esse vengono sottoposte ad un processo di frantumazione e successivamente rifuse al fine di formare dei lingotti policristallini da cui si ricavano nuovi wafer.

In questo modo si evita di usare Silicio proveniente da materie prime, infatti l'estrazione metallurgica della silice e la sua successiva fase di depurazione comportano un impatto ambientale molto più pesante rispetto al riciclo.

La fase in cui si usano sostanze chimiche è detta di *Etching* e in uscita da questa fase si recuperano:

- Celle intatte o rotte, senza averne compromessa la loro funzionalità
- Additivi chimici che si devono trattare per via chimica e fisica
- Acque reflue di lavaggio, le quali vengono trattate in appositi impianti

Il recupero di Silicio dalle celle rotte rispetto a quelle intatte è più vantaggioso dal punto di vista economico, infatti i ridotti spessori delle celle fanno sì che sia molto difficile recuperarle intere.

Una tale procedura richiederebbe trattamenti sofisticati e precisi, bisogna tenere conto che il fine del processo è recuperare la più alta quantità di Silicio e non le celle.

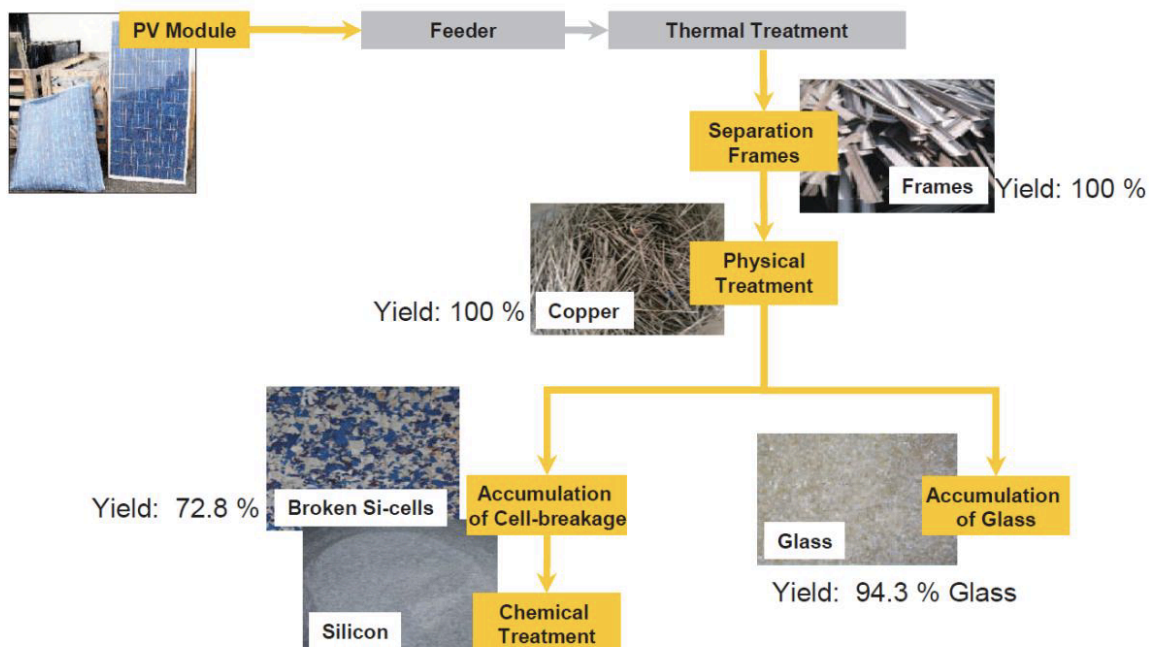
6.1.2 Recenti sviluppi del processo Deutsche Solar

Dal rapporto Bio Intelligence Service (2011), risulta che il primo impianto pilota di Deutsche Solar partito nel 2003, è attualmente fermo a causa del suo eccessivo costo, dovuto all'attuale scarsa quantità di pannelli dismessi, ma la società continua gli studi e attività di ricerca.

Infatti SolarWorld, la società controllante di Deutsche Solar, afferma di riuscire a risparmiare sulla produzione di un modulo da celle solari riciclate fino al 30% dell'energia, rispetto alla produzione di un normale modulo.

Ulteriori riduzioni di costi ed impatti si possono ottenere automatizzando il processo, dato che il metodo Deutsche Solar prevede la separazione manuale dei componenti.

L'azienda Sunicon, sempre una controllata da SolarWorld, ha realizzato un altro impianto pilota il quale ha un rendimento di recupero fino al 95,7% del totale.



Schema del processo di riciclaggio di moduli fotovoltaici al Silicio cristallino di Sunicon.

I moduli che entrano nel processo mediante un sistema automatizzato, ricevono un trattamento termico per eliminare gli strati che fanno da collante tra le varie componenti.

Nella prima separazione meccanica si recuperano le cornici di alluminio e le bandelle di Rame con resa del 100%, vi è poi una fase di trattamenti fisici, come frantumazione e separazione gravimetrica, la quale consente di rimuovere i materiali indesiderati e separare il vetro con un rendimento di recupero del 94,3% dai frammenti delle celle solari, le quali subiscono infine un trattamento chimico per eliminarne il vetro e ricavarne il Silicio.

SolarWorld ricava il Silicio secondario da moduli esausti, scarti di produzione dell'industria solare e semiconduttori, ad esempio wafer e celle rotte dei moduli danneggiati durante il trasporto o installazione.

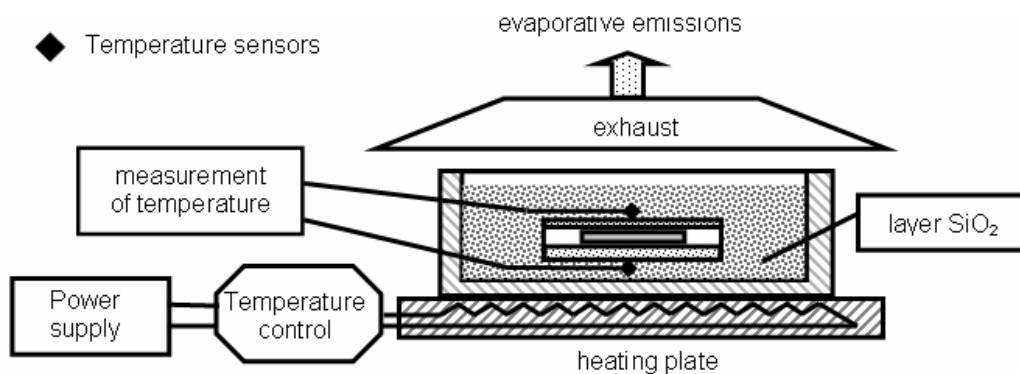
Sunicon afferma di ottenere un elevato grado di purezza del prodotto finale, la frazione vetrosa recuperata avrebbe una purezza del 99,999975%, il 59% del Silicio avrebbe un grado di purezza del 99,9999% mentre il restante 41% sarebbe del 99,995%. La parte del vetro non recuperabile, il 5,7%, andrebbe persa nella componente mista assieme al 27,2% delle celle che corrisponde al 4,3% del peso totale.

6.1.3 Tecniche per il processo di riciclo e purificazione delle celle

Quanto appena descritto nel processo di riciclo richiede due passaggi: la separazione della cella fotovoltaica dal modulo e la purificazione della stessa.

La separazione della cella fotovoltaica avviene sia per mezzo di un processo termico, come visto in precedenza, sia per mezzo di un processo chimico in cui l'EVA viene rimosso e gli altri materiali quali vetro, Tedlar, la cornice di alluminio, acciaio e Rame vengono separati.

La delaminazione chimica che separa i materiali tramite il Tetraidrofurano non è abbastanza efficiente, quindi si preferisce ricorrere al trattamento termico; il modulo viene immerso in un letto di SiO_2 e quindi riscaldato.



Il trattamento termico presenta lo svantaggio di emissioni di gas durante la degradazione dell'EVA, esso è più semplice ed efficiente del trattamento chimico.

La purificazione della cella invece prevede che il Silicio debba essere purificato dallo strato di antiriflesso, dai metalli e dai semiconduttori P-N, si ricorre ad un trattamento chimico con soluzioni di acidi come il Fluoridrico, il Nitrico e altro ancora.

6.2 Processo FirstSolar per moduli CdTe

L'azienda con base negli Stati Uniti è leader mondiale nella produzione di pannelli a film sottile al CdTe, durante gli anni le sono stati mossi attacchi riguardo ai presunti rischi ambientali derivanti dai suoi moduli.

L'azienda è corsa così ai ripari, annunciando che raccoglierà e smaltirà gratuitamente i pannelli distribuiti in tutto il mondo.

First Solar quindi s'impegna a smaltire e riciclare i suoi moduli a film sottile, ciò è possibile grazie ad un accantonamento di denaro nel momento della vendita del modulo, che le permetterà di provvedere ai costi dell'operazione.

L'immagine sottostante descrive brevemente il processo vero e proprio di riciclaggio.



Il processo si divide in due fasi, il processo a secco e quello ad umido.

1) Processo a secco: fase di Frantumazione

I pannelli FirstSolar sono privi di cornice al fine di semplificarne le operazioni di recupero, essi vengono quindi caricati in apposite tramogge e condotti alla frantumatrice, vengono poi frantumati e ridotti in pezzi grossolani.

Il secondo passaggio prevede che un mulino a martelli rompa il vetro fino ad ottenere schegge di piccole dimensioni dell'ordine dei millimetri, in questo modo è possibile processare sia moduli intatti che danneggiati.

Un sistema di aspirazione dotato di filtro anti particolato rimuove dall'aria le polveri e particelle solide in sospensione.

2) Processo ad umido:

Leaching

I frammenti ottenuti dal processo a secco vengono posti in un tamburo di acciaio a rotazione lenta, in cui vengono aggiunti Acido Solforico diluito e Perossido di Idrogeno per rimuovere i film semiconduttori.

Al termine del processo, della durata di circa 6 ore, la rotazione del tamburo viene invertita per svuotarne il contenuto.

Separazione

Ora si vuole separare la parte solida da quella liquida, ciò che era contenuto nel tamburo viene versato in un dispositivo separatore, la parte solida è composta principalmente da vetro frantumato ed EVA.

La parte solida è quindi spinta in avanti da una vite rotante, mentre i liquidi rimangono nel fondo del separatore per poi venire processati in modo da farne precipitare i metalli in essi disciolti.

Da qui le strade della parte liquida e solida si dividono, procedendo in due fasi distinte.

Tramite un vibrovaglio, i pezzi più piccoli del vetro sono separati da quelli di dimensione maggiore costituiti dal polimero EVA, la frazione vetrosa di dimensioni più piccole cade tra le maglie del vaglio.

Tramite questa separazione meccanica si riesce a raccogliere la fase vetrosa, la quale è inviata al successivo processo di risciacquo; il vetro viene depositato su un nastro trasportatore e sottoposto alla fase di risciacquatura, al fine di rimuovere i residui di film e semiconduttore.

Viene così prodotto il vetro di riciclo, mentre l'acqua e la soluzione liquida acida vengono pompate in un apposito dispositivo di precipitazione, ottenendo così una serie di fanghi, i quali vengono depositati in apposite vasche dove il solido viene fatto depositare sul fondo, mentre l'acqua viene pompata via.

Il materiale depositato viene inviato ad una fitopressa che consente di eliminare l'acqua in eccesso ottenendo un agglomerato ricco di metalli (Cadmio e Tellurio), ciò viene imballato e mandato a ditte esterne per essere raffinato e riutilizzato per la produzione del materiale semiconduttore da impiegare nella costruzione di nuovi moduli.

Grazie a questo processo si riesce a recuperare fino al 90% del vetro e 95% del semiconduttore.

Gli impatti ambientali dovuti al processo di riciclo sono principalmente quelli derivanti dal consumo di agenti chimici, dall'energia elettrica per far funzionare l'impianto, ai rifiuti liquidi prodotti e allo smaltimento di polveri e filtri.

I residui di EVA, le materie plastiche che formano le scatole di giunzione e gli isolanti dei cavi vengono a loro volta recuperati.

Il vetro di riciclo ha un punto di fusione inferiore rispetto al mix di materie prime utilizzate nella produzione del vetro, quindi abbiamo un conseguente minor consumo di energia.

6.3 Progetti SENSE e RESOLVED

La comunità Europea è anch'essa attiva nel recupero e riciclo dei moduli fotovoltaici, finanziando due progetti che dimostrano la fattibilità di recupero dei moduli di seconda generazione a film sottile e relativi scarti di produzione.

6.3.1 Progetto SENSE

Il progetto SENSE (Sustainability Evaluation of Solar Energy Systems) nel quale sono state studiate svariate tecniche di riciclaggio di moduli a film sottile e loro scarti di produzione.

Di tutte le tecniche studiate, soltanto tre sono state considerate idonee e sono:

- Taglio con getto d'acqua e trattamento chimico per moduli fotovoltaici CIGS;
- Trattamento termico e chimico per moduli fotovoltaici CIGS e CdTe;
- Macinazione e separazione pneumatica del poliuretano contenuto nelle cornici solari a-Si;

Nonostante il progetto SENSE fosse sviluppato in laboratorio, si era già molto vicini al "break even point" cioè quel punto in cui il prodotto di recupero risultante venduto riusciva a coprire i costi, praticamente il punto di pareggio.

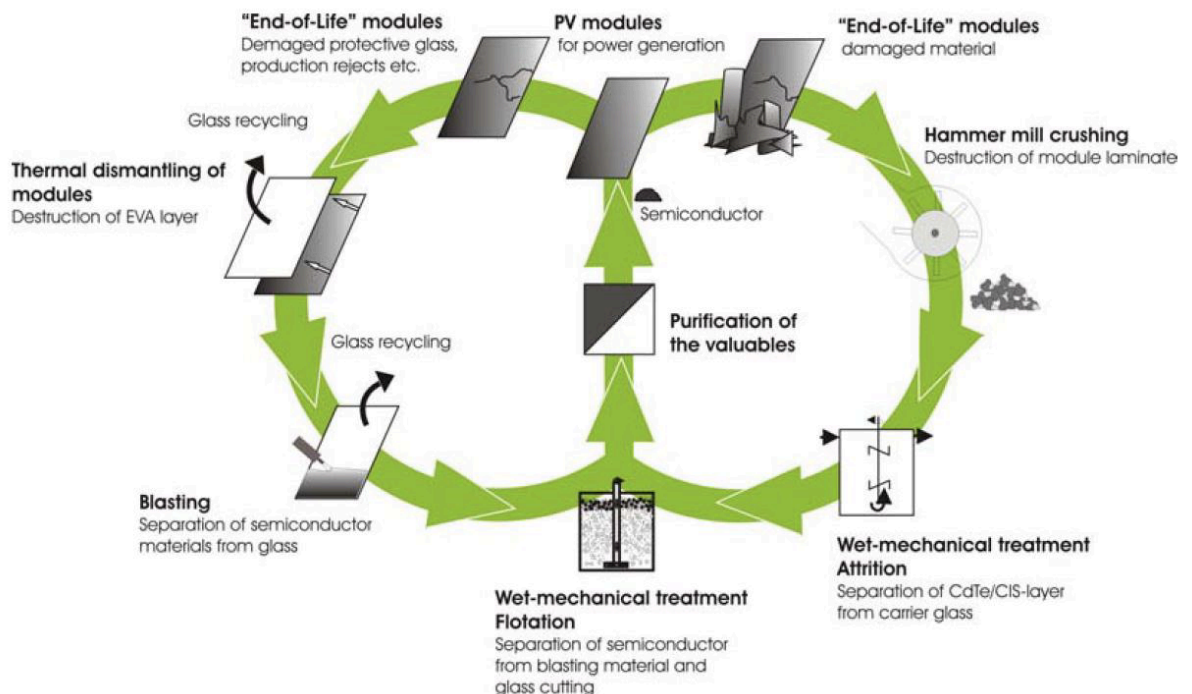
Dimostrando quindi la possibilità di portare in larga scala ciò che si stava praticando in laboratorio traendone anche un vantaggio economico.

6.3.2 Progetto RESOLVED

Anche il nome di questo progetto è in realtà un acronimo che sta per: Recovery of Solar Valuable materials, Enrichment and Decontamination; terminato nel 2008 ha dimostrato a livello di laboratorio la fattibilità e sostenibilità di una strategia di riciclaggio per moduli CIS e CdTe, basata su processi meccanici “ad umido”.

Questo tipo di approccio ha il fine di sostituirsi agli altri metodi che si caratterizzano per l’uso di reagenti chimici seppur in piccole quantità.

Dalla figura possiamo notare che il metodo si dirama in due direzioni da prendere se il modulo è intatto o danneggiato.



La via di sinistra, percorsa in senso antiorario, è relativa a moduli non danneggiati o per gli scarti di produzione, cioè da una sorta di sub-assemblati;

quello di destra percorso in senso orario può essere utilizzato sia per i moduli danneggiati che per quelli intatti.

1) Riciclaggio moduli intatti

Il riciclaggio dei moduli intatti si compone di varie fasi:

- **Trattamento termico (thermal dismantling):** i moduli subiscono un trattamento termico al fine di poterli disassemblare, vengono raggiunte temperature comprese tra i (450-500) °C, distruggendo così lo strato di EVA e separando il modulo in due lastre di vetro.

- **Recupero materiale di valore (vacuum blasting):** la lastra di vetro ricoperta dallo strato di materiale conduttore viene sottoposta ad una sabbiatura a recupero tramite un getto in depressione, il quale aspira il materiale e così facendo tratta in maniera più delicata il vetro rispetto alle normali tecniche in cui la superficie viene spazzata da un forte getto in pressione. La lastra dopo essere stata ripulita e il film di semiconduttore prelevato, viene inviata al riciclaggio convenzionale del vetro. Le polveri residue della sabbiatura contengono particelle di materiale fotoattivo, vetro e altri residui, vengono trattate mediante un aspiratore industriale e attraverso processi meccanici a umido

2) Riciclaggio di moduli intatti e danneggiati

Questa tecnica è efficace sia per i moduli intatti che danneggiati, infatti sarebbe difficile mediante un processo di sabbiatura il recupero di piccoli pezzi di moduli danneggiati.

- **Pretrattamento mediante frantumazione (crushing):** inizialmente sia i moduli intatti che quelli danneggiati vengono frantumati da un mulino a martelli, riducendoli così in piccoli pezzi e rimuovendo il semiconduttore in un successivo trattamento ad umido. I frammenti sono composti da fogli di EVA, pezzi di vetro di granulometria varia la cui superficie è ricoperta di materiale semiconduttore.

- **Recupero materiali di elevato valore (Wet-Mechanical Treatment Attrition):** I pezzetti frantumati nell'operazione precedente subiscono un trattamento meccanico ad umido sfruttando fenomeni di taglio ed attrito. In questa fase il film semiconduttore viene rimosso dal substrato di vetro da delle lamine rotanti, dopo questo trattamento, i materiali fotoattivi assieme a delle

particelle di vetro vengono rimosse dal substrato vetroso mentre i pezzi di vetro più grossolani possono essere inviati al riciclaggio. Il vantaggio di questa fase è che per separare i due strati non vengono usati prodotti chimici ma soltanto acqua.

- Flottazione e purificazione: l'uscita dei due percorsi di riciclaggio, cioè una miscela contenente particelle di vetro, materiali fotoattivi e altri materiali metallici, vengono trattati mediante un processo di flottazione al fine di recuperare i preziosi semiconduttori.

- Arricchimento dei materiali di elevato valore mediante flottazione: la flottazione è un processo meccanico ad umido, cioè in presenza di acqua; esso consente di separare determinate particelle da una miscela, mediante la raccolta delle particelle stesse in superficie per mezzo di bolle. Questa tecnica è usata in questo caso per separare il materiale semiconduttore dal resto della miscela e quindi ottenere un concentrato da inviare alla purificazione finale. Rendendo la superficie del semiconduttore idrofobica il semiconduttore può essere assorbito dalle bolle che si formano durante il processo, di conseguenza potrà risalire sotto forma di schiuma assieme ai prodotti della flottazione che contengono preziosi materiali fotoattivi. Le particelle fini di vetro rimangono in sospensione nell'acqua e si raccolgono insieme ai residui di scarto sul fondo della cella di flottazione, infine i prodotti della flottazione contenenti materiali di valore vengono raccolti con la schiuma.

- Purificazione per via idrometallurgica: dato che i semiconduttori impiegati nelle applicazioni a film sottile devono possedere un elevato grado di purezza, il prodotto ottenuto dalla flottazione subisce un processo di leaching, cioè l'estrazione del materiale di interesse dal fluido. Abbiamo così una soluzione in cui i materiali desiderati sono recuperati mediante precipitazione, in modo da poterli successivamente riutilizzare come materiali di produzione di materiali semiconduttori per uso fotovoltaico.

Capitolo 7: Normative e leggi riguardanti al riciclo

L'attuale normativa che regola la gestione dei rifiuti derivanti dal comparto fotovoltaico, comporta la responsabilità in capo ai produttori per quanto riguarda la gestione a fine vita dei moduli fotovoltaici.

Il Decreto Legislativo 49/2014 che ha recepito la Direttiva RAEE europea 19/2012/EU, prevede che i pannelli fotovoltaici siano considerati "Apparecchiature elettriche ed elettroniche" AEE, pertanto a fine vita devono esse gestiti come RAEE, cioè come " rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche."

Tramite le sue normative, l'unione europea, cerca di perseguire il principio del "chi inquina paga", in pratica si cerca di promuovere lo sviluppo sostenibile.

Con il decreto 49/ 2014, si prevede che il soggetto responsabile dell'impianto che entra in servizio successivamente al 20 Giugno 2012, sia tenuto a trasmettere al GSE (Gestore dei servizi energetici) anche il certificato rilasciato dal produttore dei moduli fotovoltaici, attestante l'adesione ad un sistema o consorzio Europeo, il quale garantisca, a cura del medesimo produttore, il riciclo dei moduli fotovoltaici utilizzati al termine della loro vita utile.

Questo affinché il GSE persegua l'attività d'interesse pubblico, nel quale venga garantito lo smaltimento e il recupero di ogni singolo modulo fotovoltaico a fine vita, il quale deve essere tracciato dal momento della immissione sul mercato italiano sia al momento dello smaltimento.

I decreti ministeriali del 5 Maggio 2011 (IV Conto Energia) e del 5 Luglio 2012 (V Conto Energia) hanno stabilito un incentivo economico per privati, le imprese e gli enti pubblici che installano un impianto solare fotovoltaico connesso alla rete elettrica e per gli impianti entrati in esercizio dopo Il 30 Giugno 2012, l'obbligo di trasmettere al GSE il certificato rilasciato dal produttore dei moduli fotovoltaici , attestante l'adesione del sistema o consorzio Europe che garantisca il riciclo dei moduli fotovoltaici al termine della loro vita utile.

7.1 Direttiva 2002/96/CE-RAEE

Questa direttiva comunitaria è stata emanata per regolamentare il riciclo dei rifiuti elettronici in costante aumento e delle componenti pericolose in essa contenuti.

Tale direttiva mira a ridurre il volume di rifiuti e apparecchiature elettriche ed elettroniche, promuovendone il riciclaggio e le forme di recupero, inoltre punta a migliorare il funzionamento dal punto di vista ambientale di tutti gli operatori che intervengono nel ciclo vita delle AEE.

Sta di fatto che lo smaltimento in discarica o la conversione energetica di tali rifiuti è la peggiore dal punto di vista ambientale, dato che questo tipo di rifiuti può contenere sostanze preziose o rare, ma anche tossiche e inquinanti, come già ampiamente trattato in seguito.

Il nodo fondamentale della direttiva prevede l'introduzione della responsabilità del produttore come strumento per incoraggiare la progettazione e la produzione di apparecchiature elettriche. I produttori vengono quindi invitati ad adottare tecniche di progettazione, quali *design for recycling* e *design for disassembly*.

Questo significa progettare un componente o un dispositivo, tenendo conto di dover un giorno riciclarlo, riutilizzarlo o sostituirne componentistiche allungando quindi la vita di tale prodotto e riducendo sostanzialmente i volumi di rifiuti.

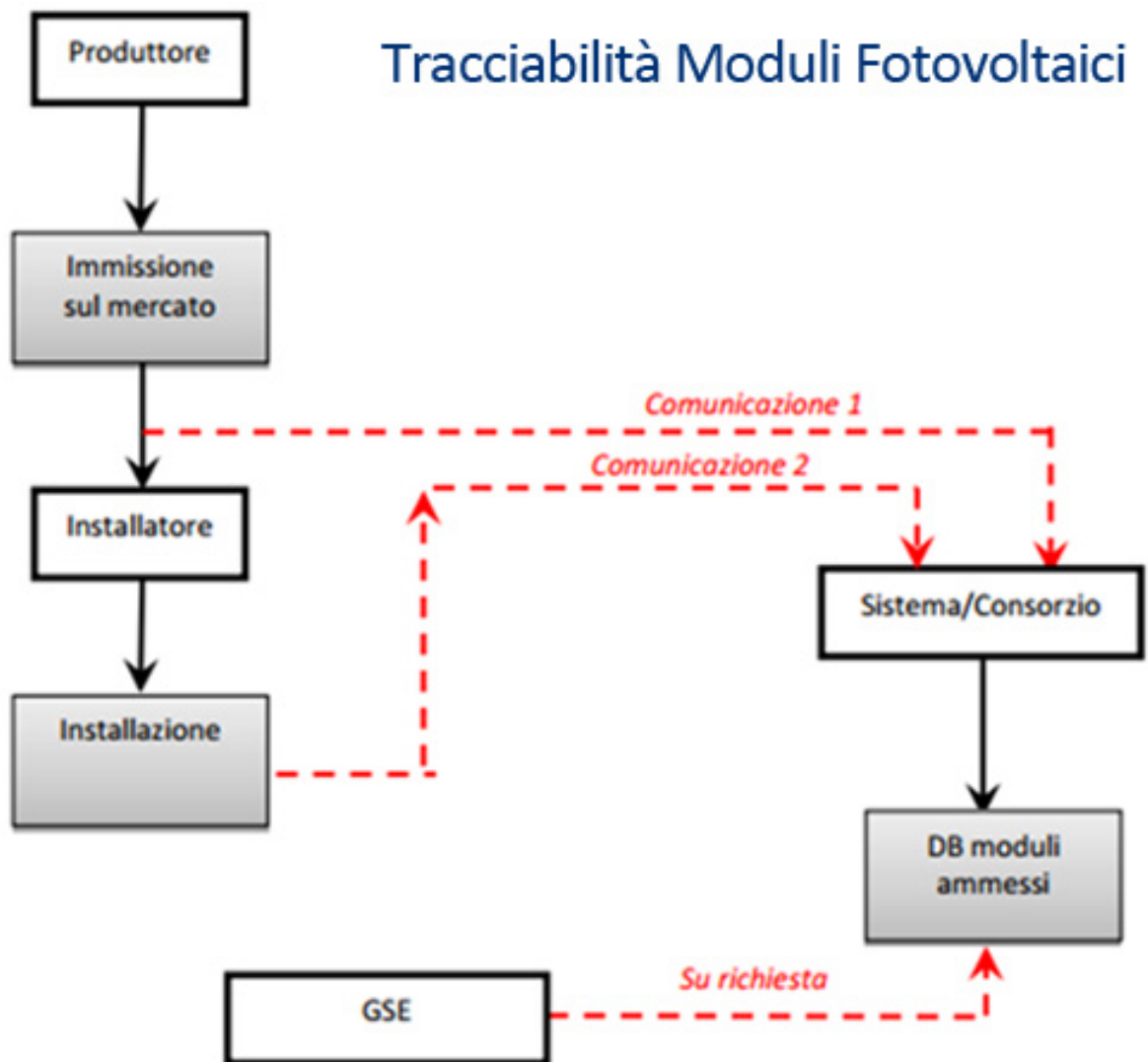
Il GSE ha rilasciato un'apposita disciplina tecnica, nel quale definisce i requisiti dei consorzi per il recupero dei moduli a fine vita.

L'obbligo di smaltimento previsto dal decreto permane inoltre anche alla scadenza del periodo di incentivazione, ne deriva che: il GSE verificato l'avvenuto smaltimento restituirà la quota trattenuta al soggetto che in quel momento è titolare dell'impianto.

Per gli impianti caratterizzati da pannelli fotovoltaici domestici la normativa vigente stabilisce che: il soggetto responsabile del RAEE fotovoltaico adempia ai propri obblighi avvalendosi del servizio gratuito fornito dai centri di raccolta.

Per gli impianti caratterizzati dai pannelli fotovoltaici professionali, il responsabile per procedere alla corretta gestione dei rifiuti, deve rivolgersi a consorzi e operatori identificati dalla normativa vigente.

Vengono considerati pannelli professionali, quelli installati in impianti di potenza superiore ai 10 KW.



Conclusione

Si conviene che la produzione di energia a costo zero e totalmente pulita sia soltanto un mito, anche ciò che viene pubblicizzato come “green” sia in realtà ottenuto con processi dannosi e potenzialmente insalubri.

Abbiamo notato come la diffusione di impianti fotovoltaici sia largamente diffusa in paesi come la Germania, che sebbene non sia nella fascia ottimale per ricevere radiazioni solari dirette, attua una politica energetica aggressiva, incentivando l'installazione di impianti privati così come quelli industriali.

Abbiamo notato che la vita dei moduli ha un limite, entro il quale il dispositivo ha bisogno di manutenzione e pulizia per mantenere delle efficienze accettabili ed economicamente vantaggiose.

La diffusione degli impianti solari, varia quindi in base alle politiche di incentivazione piuttosto che dalla quantità di radiazioni che riceve una certa località, come ci si potrebbe invece aspettare; ne risulta quindi che la localizzazione dell'impianto è importante ma non fondamentale.

Si aprono ora due filosofie riguardanti i moduli fotovoltaici: il primo riguarda la continua ricerca di elevate efficienze e l'uso di moduli di terza generazione (organici), il secondo riguarda la massificazione della produzione abbattendo i costi di produzione e gestione, rendendo così conveniente l'installazione di un impianto fotovoltaico.

Sembra che ultimamente si punti più sulla seconda ipotesi, ne sono la prova aziende come Solar City, che tramite vere e proprie megafabbriche negli Stati Uniti e volumi impressionanti di pannelli prodotti, puntano così a rendere possibile a chiunque l'adozione di un impianto fotovoltaico.

Si ricorda inoltre che un impianto non è composto da soli pannelli, esso può essere collegato alla rete per la vendita di energia in eccesso, ma allo stesso tempo deve disporre di batterie e inverter per poter accumulare energia e utilizzarla nelle condizioni richieste dalla quotidianità.

Appare chiaro quindi che la creazione di energia tramite moduli fotovoltaici sia un immenso business, soltanto il rigido controllo e la regolamentazione da parte delle autorità competenti possa impedire che l'adozione di tale soluzione

energetica perda totalmente delle finalità per cui è stata creata: cioè l'indipendenza dall'uso di energie da derivati fossili.

Bibliografia

Gropi F., Zuccaro C., *Impianti solari fotovoltaici a norme CEI*, editoriale Delfino, 2005

Richard C. Jaeger e Travis N. Blalock, *Microelettronica*, McGraw-HILL, 2009

Caffarelli A., De Simone G. *Principi di progettazione dei sistemi solari fotovoltaici*, Maggioli editore, 2009

Sitografia

<http://www.consorzioremedia.it/it/la-normativa/normativa-fotovoltaico/>

<http://www.incentivifotovoltaico.name/smaltimento-moduli-fotovoltaici.php>

<http://www.infotovoltaico.com/grafene-il-materiale-del-futuro-per-il-fotovoltaico-e-non-solo/>

http://www.corriere.it/ambiente/14_febbraio_12/solare-terza-generazione-avra-pannelli-perovskite-ce84b6d4-9407-11e3-ab25-cf30a50da2ae.shtml

http://www.ilsole24ore.com/art/tecnologie/2013-04-23/parabola-fotovoltaica-concentra-energia-113022.shtml?uuid=AbBpQmpH&refresh_ce=1

<http://www.hdblog.it/2015/10/05/SolarCity-pannelli-solari-efficienti-mondo/>

http://mashable.com/2015/10/02/elon-musk-solarcity-new-solar-panel/#PV7TsNS_SPqJ

<http://www.qualenergia.it/articoli/20150227-google-vede-lontano-e-finanzia-il-fotovoltaico-sul-tetto-delle-case>

<http://www.qualenergia.it/articoli/20150504-la-batteria-per-il-fotovoltaico-di-tesla-uno-sguardo-da-vicino-al-powerwall>

<http://www.ilpost.it/filippo-zuliani/2014/08/27/rifiuti-fotovoltaici/>

<http://www.ideegreen.it/smaltimento-pannelli-fotovoltaici-34494.html>

<http://www.fotovoltaicosulweb.it/guida/gestione-dei-rifiuti-fotovoltaici-per-un-impatto-ambientale-soft.html>

<http://www.enea.it/it/pubblicazioni/pdf-eai/n2-2014/rifiuti-fotovoltaici.pdf>

<http://www.ilpost.it/filippozuliani/2014/08/27/rifiuti-fotovoltaici/>

http://www.aspoitalia.it/attachments/285_ilsolea360gradi_0708.pdf