Premessa

Negli ultimi dieci anni si è assistito ad un progressivo lento interessamento a quelle che sono le tecnologie fotovoltaiche di produzione di energia.

Le politiche al riguardo hanno creato una serie di facilitazioni economiche e legislative affinché l'installazione di generatori solari diventi il più estesa possibile e sostituisca almeno in parte le tradizionali produzioni di energia, ormai sempre più problematiche a livello ambientale, sociale, economico….

L'attenzione più o meno sincera per le energie rinnovabili, mai cosi estesa come in questo momento, si è sviluppata grazie a una serie di studi e approfondimenti che hanno sottolineato sempre di più le drastiche conseguenze del cambio climatico in corso e la necessità di investire proprio in progetti che risolvano e compensino questi futuri impatti.

La Commissione Europea si è impegnata nell'ambizioso progetto di riuscire a produrre almeno il 20% dell'energia con risorse rinnovabili per il 2020 contemporáneamente agli Stati Uniti che cominciano a considerare l'aspetto ecologico delle proprie politiche energetiche, sotto pressioni sociali ma sopratutto economiche che, vista l'oggettiva ripartizione spaziale delle risorse non rinnovabili, non lasciano molte alternative.

La produzione di energia utilizzando l'effetto fotovoltaico e quindi trasformando l'energia del sole in energia elettrica sembra essere al momento una delle più sviluppate prospettive considerate.

In teoria, infatti, il globo terrestre viene irradiato con una quantità di energia, gratuita, ben superiore al consumo totale mondiale. E` chiaro che le potenzialità effettive sono di molto inferiori per i limiti spaziali e tecnologici presenti ma sempre di più si stanno sviluppando sistema di produzione di energia fotovoltaica più efficienti sia a livello di moduli sia a livello di impianti.

Mentre moltissimi centri di ricerca tecnologica, spesso gestiti da grandi multinazionali "energetiche" come la Shell o l'italiana Eni, sono impegnati nello sviluppo di nuovi materiali per aumentare l'efficienza, poche sono le ricerche che riguardano l'effettivo impatto della produzione di pannelli solari e ancora meno quelle che trattano il problema della dismissione e riciclo dei moduli una volta che non siano più utilizzabili.

Questa carenza, anche a livello legislativo, è dovuta al fatto che la vita utile di un pannello solare e quindi anche di un'installazione è abbastanza lunga, circa 20-30 anni, e, considerando che i progetti pilota non hanno più di 20 anni, non si è ancora giunti alla necessità effettiva di portare avanti ricerche su questo fronte.

Recentemente inoltre si è posto il problema della competitività dei pannelli, il cui prezzo è andato aumentando negli anni: competitività che è stata fortemente limitata dalle necessità costruttive di reperire Silicio, materiale largamente diffuso nel pianeta ma utilizzato moltissimo da una grande industria come quella elettronica.

Il lavoro qui presentato ha il proposito di raccogliere alcune delle poche esperienze di sviluppo di tecniche di riutilizzo e riciclo di vari tipi di moduli fotovoltaici, necessità supportata dall'analisi del ciclo di vita dei moduli stessi.

Si è cercato inoltre di focalizzare l'attenzione anche su quelle che possono essere le strategie a livello pubblico e privato di raccolta e dismissione dei pannelli, strategie che devono necessariamente trovare supporto in corrette politiche legislative che siano capaci di guardare le prospettive del fotovoltaico non solo nell'immediato ma anche in un contesto temporale più ampio.

Capitolo 1

Fondamenti dei sistemi di produzione di energia fotovoltaica

Il punto chiave della tecnologia fotovoltaica è costituito dalla capacità di un materiale semiconduttore di adattarsi per liberare elettroni. Il materiale semiconduttore più comune impiegato nelle celle fotovoltaiche è il silicio, un materiale abbastanza disponibile nella crosta terrestre.
Tutte le celle fotovoltaiche sono provviste di due strati semiconduttori, uno con carica negativa e uno con carica positiva in modo da produrre un campo elettrico quando la cellula è investita dalla luce solare e conseguentemente una corrente continua.
Maggiore è l'intensità della luce maggiore sarà quindi il flusso di elettricità.
I componenti più importanti di un sistema fotovoltaico sono le celle, ovvero l'unità basica che raccoglie la luce solare, unite a formare moduli o placche fotovoltaiche.

1.1 Effetto fotovoltaico

La conversione diretta dell'energia solare in energia elettrica utilizza il fenomeno fisico dell'interazione della radiazione luminosa con gli elettroni nei materiali semiconduttori, denominato effetto fotovoltaico.
L'oggetto fisico in cui tale fenomeno avviene è la cella solare, la quale altro non è che un diodo con la caratteristica essenziale di avere una superficie molto estesa (alcune decine di cm^2).
Per analizzare in modo più approfondito l'effetto fotovoltaico è necessario quindi descrivere, almeno concettualmente, il funzionamento del diodo (giunzione p-n). Visto che fino ad oggi il materiale più usato per la realizzazione delle celle solari è il silicio cristallino, si prende in considerazione il diodo al silicio.
Il silicio ha 14 elettroni di cui 4 sono di valenza, cioè disponibili a legarsi in coppia con elettroni di valenza di altri atomi.

In un cristallo di silicio chimicamente puro ogni atomo è legato in modo covalente con altri 4 atomi cosicché all'interno del cristallo non vi sono, in conseguenza del legame chimico, elettroni liberi.

Se per. Alcuni atomi di silicio del cristallo vengono sostituiti con atomi di fosforo che ha 5 elettroni di valenza, di questi elettroni 4 verranno usati per legami chimici con atomi adiacenti di silicio, mentre il quinto può. Essere separato dall'atomo di fosforo mediante energia termica e diventa libero di muoversi nel reticolo del cristallo.

Analogamente se la sostituzione avviene con atomi di boro, che ha solo 3 elettroni di valenza, ci sarà un elettrone mancante per completare i legami chimici con gli atomi adiacenti di silicio. Tale elettrone mancante agisce come se fosse un elettrone positivo e viene chiamato lacuna.

La giunzione p-n (diodo) si realizza unendo una barretta di materiale di tipo n con una barretta di materiale di tipo p.

Gli elettroni liberi nel materiale vedranno alla sinistra una regione nella quale non esistono elettroni liberi e quindi ci sarà un flusso di tali portatori verso la sinistra nel tentativo di ristabilire l'equilibrio. Analogamente le lacune vedranno alla loro destra una regione nella quale non ci sono lacune e ci sarà quindi un flusso di cariche positive verso destra. Con il proseguire di tale processo di diffusione, sul lato sinistro si verificherà un eccesso di cariche negative mentre un eccesso di cariche positive si avrà sul lato destro. Quindi, nella regione di interfaccia dei due materiali si è creato un campo elettrico che diventa sempre più grande man mano che le lacune e gli elettroni continuano a diffondere verso i lati opposti. Il processo continua finché il potenziale elettrico diventa di una grandezza tale da impedire l'ulteriore diffusione di elettroni e lacune.

E' quindi possibile spiegare l'effetto fotovoltaico. Infatti si supponga che un fotone (particella costituente un raggio solare) entri nella regione di tipo p del materiale. Se il fotone ha un'energia maggiore della band gap, cioè dell'energia minima richiesta per rompere un legame del reticolo del silicio, esso sarà assorbito e creerà una coppia elettrone-lacuna. L'elettrone così liberato si muoverà verso destra a causa del potenziale elettrico. Se invece un fotone entra nella zona n, la lacuna creatasi si muover. Verso sinistra. Tale flusso produrrà un accumulo di cariche positive sulla sinistra e di cariche negative sulla destra dando così origine ad un campo elettrico opposto a quello creato dal meccanismo di

diffusione, fino ad arrivare al punto che non ci sarà più un campo interno che separi ogni ulteriore coppia elettrone-lacuna. E' questa la condizione che determina la tensione a circuito aperto della cella fotovoltaica.

1.2 La cella fotovoltaica

La cella fotovoltaica è quindi un dispositivo costituito da una sottile fetta di materiale semiconduttore opportunamente trattato dove avviene l'assorbimento della radiazione solare e la successiva trasformazione in energia elettrica tramite il salto degli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione. La cella può utilizzare solo una parte dell'energia della radiazione solare incidente.

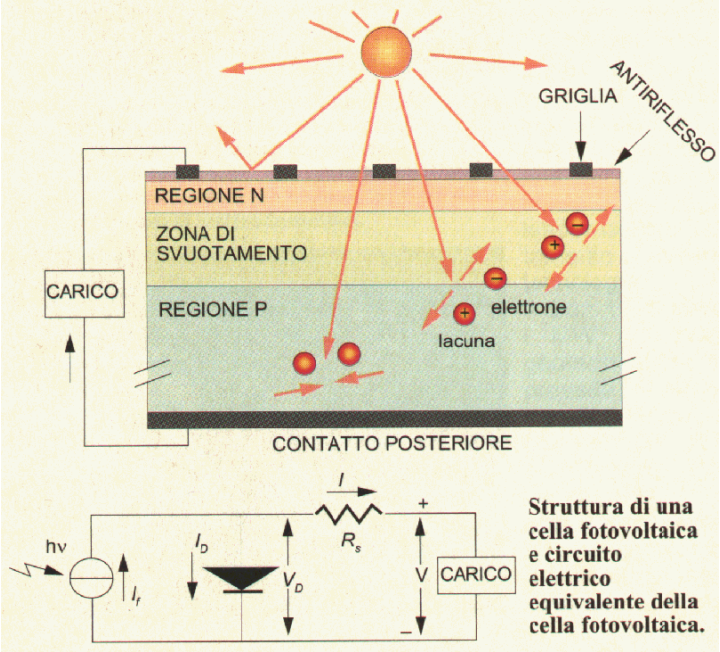


Fig 1.1: Struttura di una cella fotovoltaica e circuito elettrico equivalente

L'energia sfruttabile dipende dalle caratteristiche del materiale di cui è costituita per esempio l'efficienza di conversione, intesa come percentuale di energia luminosa trasformata in energia elettrica disponibile per celle commerciali al silicio è in genere compreso tra il 12% e il 17%.L'efficienza di conversione di una cella solare è limitata da numerosi fattori, alcuni dei quali di tipo fisico, cioè dovuti al fenomeno fotoelettrico e pertanto assolutamente inevitabile, altri,

di tipo tecnologico, derivano dal particolare processo adottato per la fabbricazione del dispositivo fotovoltaico.

1.3 Tecnologie PV

II temine “sistema fotovoltaico” attualmente comprende una larga varietà di tecnologie fotovoltaiche basate su differenti caratteristiche dei semiconduttori.
La caratteristica di differenziazione principale ad oggi è tra sistemi basati su semiconduttori cristallini o a film sottile. Storicamente la più importante e preponderante tecnologia fotovoltaica è quella del silicio cristallino che tuttavia domina i mercati attuali. Altre tecnologie come quelle del GaAs sono attualmente solo applicate in progetti aerospaziali perché i costi rimangono molto alti.
Per quanto riguarda I film sottili i primi ad essere stati sviluppati sono stati i moduli a silicio amorfo a partire dagli anni ‘80
Più recentemente sono entrati nella produzione a larga scala industriale anche altri tipi di semiconduttori le cui potenzialità di ottimizzazione è ad oggi quelle considerato più alto, i film sottili CdTe e CIS/CIGS.
Si stanno sviluppando inoltre nuove tecnologie come quelle di pannelli fotovoltaici organici,le celle quantiche o le celle a concentrazione.

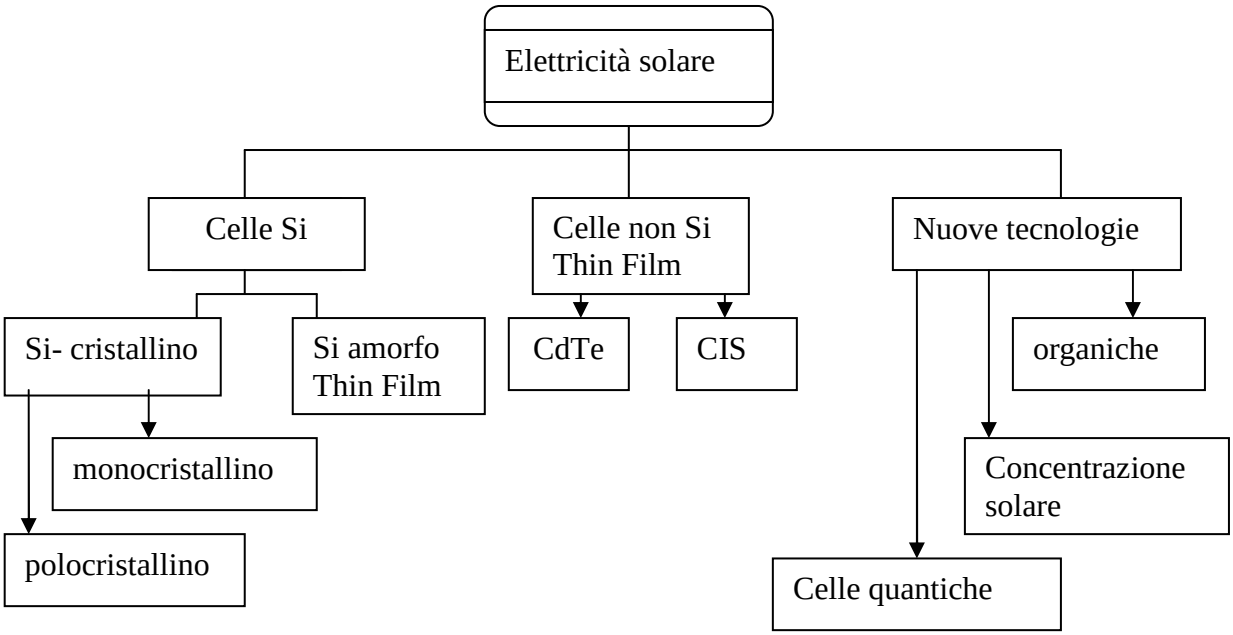


Fig 1.2: Tecnologie PV

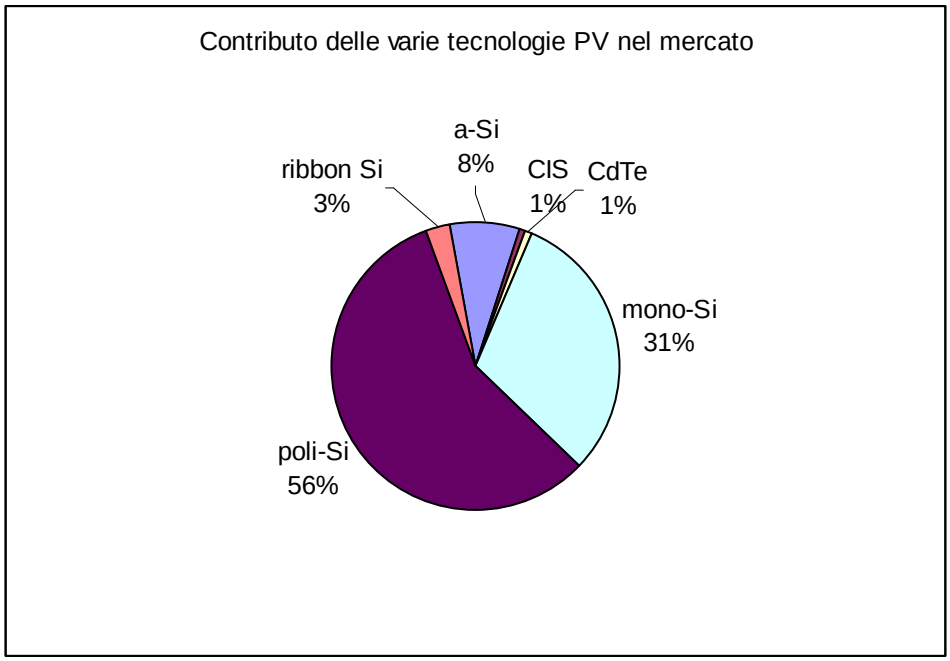


Fig 1.3 Distribuzione nel mercato di tecnologie PV

	Wafer-based c-Si		Thin films		
	sc-Si	mc-Si	a-Si	CdTe	CIS
Module efficiency (%)	12%-15%	11%-14%	5%-7%	6%-7,5%	9%-10%
Maximum recorded module efficiency (%)	22,7%	15,3%	-	10,5%	12,1%
Maximum recorded laboratory efficiency (%)	24,7%	19,8%	12,7%	16,0%	18,2%
Main applications	Centralized and distributed grid-connected systems (incl. BIPV); Remote industrial and rural	Centralized and distributed grid-connected systems (incl. BIPV); Remote industrial and rural	Consumer products; off-grid rural; building integration	Grid-connected systems; Building integration	Grid-connected systems; Building integration

Tab 1.1: Caratteristiche principali delle diverse tecnologie PV

1.3.1 Celle al silicio

Attualmente il materiale più usato è lo stesso silicio adoperato dall'industria elettronica.

Il processo più comunemente impiegato per ottenere silicio monocristallino per uso elettronico parte dalla preparazione di silicio metallurgico (puro al 98% circa), mediante riduzione della silice (SiO_2) con carbone in forni ad arco.

Silicio Cristallino

Dopo alcuni processi metallurgici intermedi, consistenti nella purificazione del silicio metallurgico a silicio elettronico (processo Siemens) e conversione del silicio elettronico a silicio monocristallino (metodo Czochralskj), vengono ottenuti lingotti cilindrici (da 13 a 30 cm di diametro e 200 cm di lunghezza) di silicio monocristallino, solitamente drogato p mediante l'aggiunta di boro.

Questi lingotti vengono quindi 'affettati' in wafer di spessore che va dai 0,25 ai 0,35 mm. Da alcuni anni l'industria fotovoltaica sta sempre più utilizzando il silicio policristallino, che unisce ad un grado di purezza comparabile a quello del monocristallino costi inferiori. I lingotti di policristallino, anch'essi di solito drogati p, sono a forma di parallelepipedo e vengono sottoposti al taglio, per ottenerne fette di 0,2÷0,35 mm di spessore.

Per fabbricare la cella, la fetta viene prima trattata con decapaggio chimico al fine di eliminare eventuali asperità superficiali e poi sottoposta al processo di formazione della giunzione p-n. Il drogaggio avviene per diffusione controllata delle impurità in forni. Segue quindi la realizzazione della griglia metallica frontale di raccolta delle cariche elettriche e del contatto elettrico posteriore, per elettrodeposizione o per serigrafia.

Fig 1.4: Preparazione della cella di Si cristallino

1.3.2 I film sottili

Questa tecnologia sfrutta la deposizione (ad esempio su vetro) di un sottilissimo strato di materiali semiconduttori che può essere comunque silicio (in questo caso prende il nome di silicio amorfo, Si-a) o altre categorie di semiconduttori. Tale tecnologia punta alla riduzione del costo della cella e alla versatilità d'impiego (ad esempio la deposizione su materiali da utilizzare quali elementi strutturali delle facciate degli edifici), anche se, per quanto riguarda sopratutti il Si-a resta da superare l'ostacolo rappresentato dalla bassa efficienza.

La tecnologia a film sottile inoltre può risolvere il problema dell'approvvigionamento del materiale, in quanto, comportando un consumo di materiale molto limitato (in questo caso la 'fetta' ha uno spessore ridottissimo dell'ordine di pochi micron), potrebbe permettere lo sviluppo di processi produttivi dedicati che non dipendano dall'industria elettronica.

Infine, utilizzando questa tecnologia, è possibile ottenere moduli leggeri e flessibili, fabbricare il modulo con un unico processo e avere la possibilità di realizzare celle tandem.

La fabbricazione di moduli al silicio amorfo

Su un substrato di vetro viene depositato uno strato di materiale trasparente e conduttore (ad es. ossido di stagno). Tale strato viene parzialmente asportato ottenendo in tal modo una serie di elettrodi che costituiscono i contati anteriori delle singole giunzioni p-n. Successivamente viene depositato in sequenza il silicio amorfo di tipo p, intrinseco e di tipo n. Anche in seguito al deposito del silicio amorfo si procede alla parziale asportazione del materiale (mediante laser spattering) in modo da realizzare una serie di giunzioni p-n. Infine, tramite deposizione e parziale asportazione di alluminio o argento viene realizzata una nuova serie di elettrodi che costituiscono i contatti posteriori delle giunzioni. In questo modo, mediante un unico processo che prevede varie sequenze di deposizione e di asportazione di materiale si realizza un insieme di giunzioni p-n collegate in serie fra loro.

Gli studi sulla degradazione dei dispositivi al silicio amorfo a singola giunzione hanno evidenziato come celle più sottili risentono meno degli effetti della degradazione. Inoltre sono stati sviluppati nel tempo film sottili a base di silicio amorfo con band-gap differenti e specializzati nell'assorbire particolari frazioni dello spettro luminoso, oltre che film sottili di silicio microcristallino.

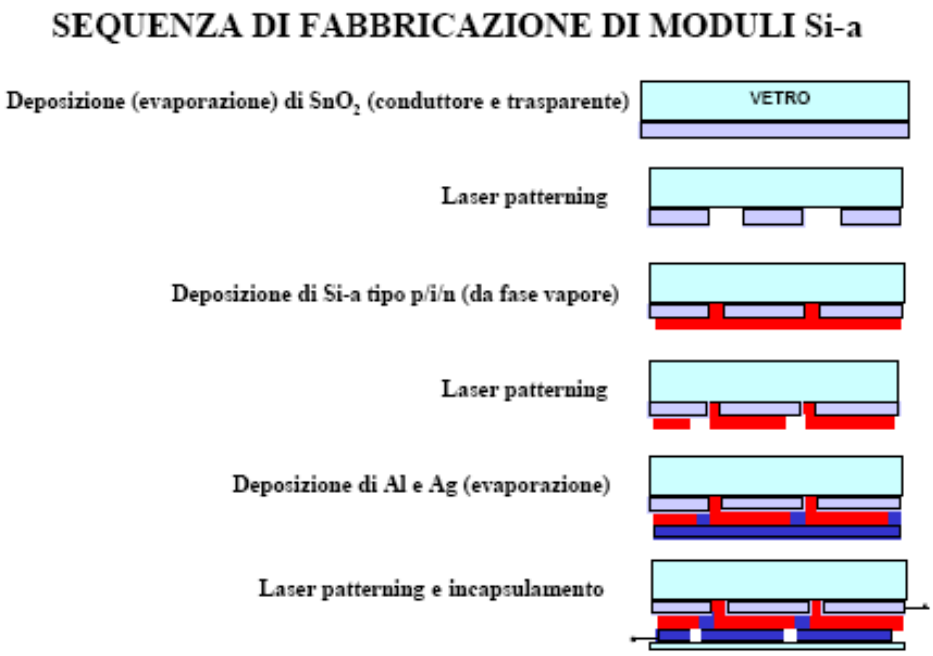


Fig 1.5:Sequenza di fabbricazione di moduli di Si amorfo

Come precedentemente detto, la gran maggioranza di pannelli fotovoltaici è prodotta attraverso la tecnologia al silicio cristallino e in misura minore anche con film sottile di silicio amorfo. Ma senza che si ricorra a dispositivi raffinati, il cui costo di produzione è alto, i moduli thin film di silicio si sono dimostrati poco efficienti e poco stabili benché vantaggiosi in termini di possibilità di produzione a larga scala.

Negli ultimi decenni sono stati quindi introdotti e studiati altri materiali per costituire la giunzione fotovoltaica sotto forma di film sottile, tra questi il cosidetto CIS (diseleniuro di indio e rame) e il CdTe (tellurio di Cadmio).

CIS

Il CIS (o CuInSe2), il primo tra i film sottili realizzati con materiali diversi dal silicio ad arrivare sul mercato, è un semiconduttore policristallino con un band-gap di 1,04eV. Surfurcell, per esempio, ha sviluppato e produce moduli fotovoltaici basati sul materiale assorbente rame indio sulfide. Oltre che la parte assorbente di tipo p, formata dal CIS, il modulo consta di una seconda parte, di tipo n, constituita da una superficie posteriore metallica e una trasparente.

Le varie superfici di cui è costituito un modulo sono depositate in successione su un substrato di vetro che svolge la funzione di supporto al film ed è una parte del successivo incapsulamento.

Per la deposizione è utilizzata la tecnica dello sputtering che permette di formare delle aree omogenee e di vasta dimensione con un basso dispendio energetico.

Il rame e l'indio sono così deposti su una superficie di molibdeno e in presenza di vapore di zolfo ad una temperatura di circa 500°C si attua la reazione che dà origine al materiale di assorbimento CIS. Successivamente si applica il contatto frontale e il tutto viene incapsulato per rendere il modulo sicuro alle intemperie.

Il pannello cosi costituito ha un coefficiente di assorbimento molto elevato in tutto lo spettro della luce visibile e la produzione necessita una quantità di materiale molto modesta. Esistono diverse varianti al composto standard, che vengono prodotte aggiungendo una certa quantità di gallio o zolfo, realizzando le celle CIGS e CIGSS.

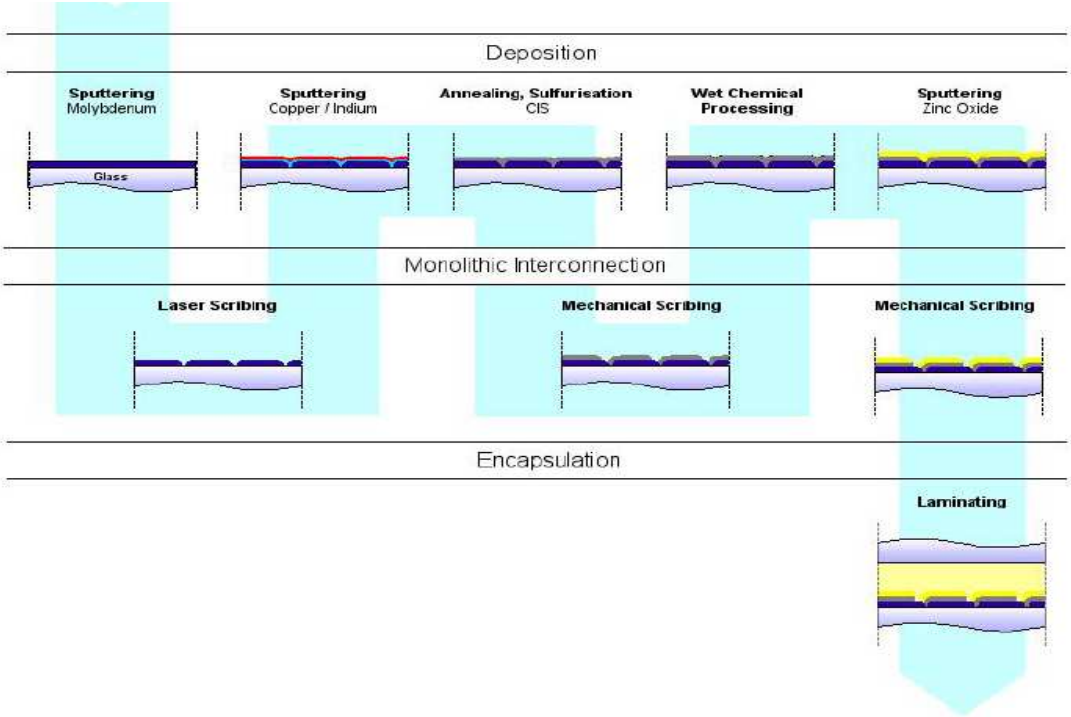


Fig 1.6: Sequenza di fabbricazione di moduli CIS

CdTe

Questa tecnologia è attualmente una delle più considerate grazie alla possibilità di riproduzione in larga scala e ad un'efficienza teorica che sembra essere maggiore di quella del silicio.

In Italia, per trattare un caso specifico, è stata costituita un'azienda, la SEE s.r.l che tratta specificatamente lo studio della tecnologia CdTe, ottenendo buoni risultati depositati come brevetti a livello internazionale.

I moduli fotovoltaici CdTe trattati dalla SEE sono ottenuti con una serie di deposizioni di strati sottili su un supporto di vetro comune e divisi in celle attraverso un operazione di laser scribing che porta alla divisione del modulo in un insieme di celle collegate in serie. Il CdTe viene fatto evaporare in crogioli aperti e condensare sul substrato di vetro all'interno di una camera a vuoto con una tecnica chiamata CSS (Close Space Sublimacion).

Il CdTe è un materiale semiconduttore policristallino con un band-gap di 1,45 eV, il che rappresenta un'ottima corrispondenza con lo spettro solare. La struttura della cella in CdTe è simile a quella delle celle in CIS, con la differenza che in questo caso la radiazione luminosa entra dal lato dello strato più esterno, e si parla pertanto di configurazione frontwall. Il cadmio (metallico) è un materiale tossico, ma il composto con il tellurio è stabile. Data la struttura della cella inoltre è difficilmente disperso nell'ambiente.

1.4 I moduli fotovoltaici

Le celle solari costituiscono un prodotto intermedio dell'industria fotovoltaica: forniscono valori di tensione e corrente limitati in rapporto a quelli normalmente richiesti dagli apparecchi utilizzatori, sono estremamente fragili, elettricamente non isolate e prive di un supporto meccanico.

Esse vengono quindi assemblate in modo opportuno a costituire un'unica struttura: il modulo fotovoltaici che è una struttura robusta e maneggevole su cui vengono collocate le celle fotovoltaiche, può avere dimensioni diverse (i più diffusi hanno superfici che vanno dai 0,5 m^2 ai 1,3 m^2) e per esempio nel caso di modulo cristallino prevede tipicamente 36 celle collegate elettricamente in serie.

Le celle possono essere assemblate in serie o in parallelo. Celle disposte in serie danno come voltaggio la somma dei singoli fotovoltaggi e corrente quella della singola cella.

Celle disposte in parallelo danno come voltaggio il fotovoltaggio di una singola cella e come corrente la somma delle fotocorrenti. Chiaramente queste definizioni valgono per celle ideali con la stessa fotocorrente e la stessa fototensione. Considerando che la dissipazione di potenza per etto joule è data da RI^2, si capisce come la tendenza generale sia quella di considerare alte tensioni e basse correnti, cioè si usa più frequentemente la disposizione in serie delle celle.

Più celle disposte in serie formano una stringa come in figura.

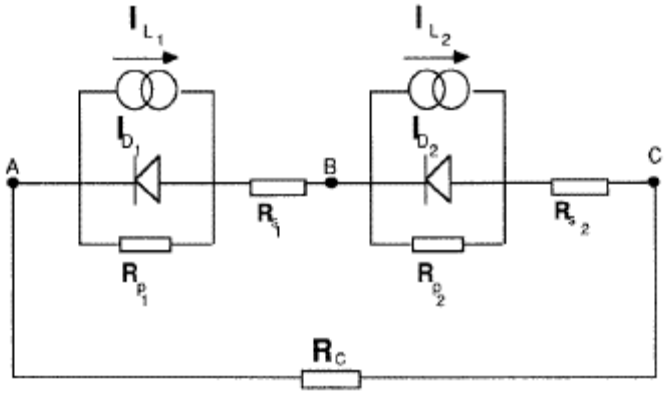


Fig 1.7: Circuito equivalente di celle in serie

In una stringa costituita da più celle diverse tra loro, la corrente è relativa alla più bassa fotocorrente, mentre il fotovoltaggio é dato dalla somma dei fotovoltaggi.

Questo porta a problemi di shadowing, cioè a casi in cui una certa porzione di celle è oscurata e la fotocorrente totale é proprio quella della cella oscurata, effetto che provoca l'abbassamento dell'efficienza del modulo.

Per ovviare a questi problemi si può ricorrere a differenti tecniche, la più classica è quella di mettere in parallelo ad ogni cella un diodo in modo da avere un circuito.

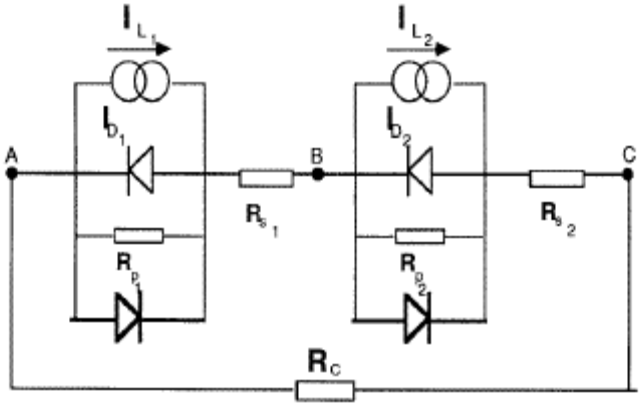


Fig 1.8: Circuito equivalente celle in parallelo

Il diodo inserito é inversamente polarizzato rispetto alla fotocorrente in modo che se il modulo è illuminato completamente questo non dà nessun effetto (con una resistenza del diodo più alta della resistenza in parallelo); diversamente se una cella è in ombra il diodo si polarizza direttamente cioè si comporta come una bassa resistenza che cortocircuita la cella in ombra.

Nel caso di thin film questi diodi possono essere inseriti direttamente durante la crescita del film sottile oppure dopo, una volta che si costruiscono i moduli.

Questo processo può essere fatto o attraverso la fotolitografia oppure attraverso un fascio laser (laser scribing). I moduli vengono poi incapsulati per isolare i circuiti dalla polvere, dall'umidità e dagli urti.

L'incapsulamento consiste nell'inglobare le celle fotovoltaiche tra una lastra di vetro e una di plastica, tramite laminazione a caldo di materiale polimerico. È importante che l'incapsulamento, oltre a proteggere le celle, sia trasparente alla radiazione solare, stabile ai raggi ultravioletti e alla temperatura, abbia capacità autopulenti e consenta di mantenere bassa la temperatura delle celle.

In linea di principio la vita di una cella solare è infinita; è pertanto la durata dell'incapsulamento a determinare la durata di vita del modulo, oggi stimabile in 25-30 anni. Il montaggio della cornice conferisce al modulo maggiore robustezza e ne consente l'ancoraggio alle strutture di sostegno.

Il modulo così costituito ha una potenza che va dai 50 agli 80 Wp e tensione di lavoro di circa 17 volt con corrente di circa 3-4 A.

I moduli comunemente usati nelle applicazioni commerciali hanno un rendimento complessivo del 12-13% e le caratteristiche elettriche principali di un modulo fotovoltaico sono principalmente:

- Potenza di Picco (Wp): Potenza erogata dal modulo alle condizioni standard STC (Irraggiamento = 1000 W/m2; Temperatura = 25 ° C; A.M. = 1,5)
- Corrente nominale (A): Corrente erogata dal modulo nel punto di lavoro
- Tensione nominale (V): Tensione di lavoro del modulo.

Come già detto, attualmente le celle a silicio monocristallino sono quelle con efficienza più alta seguite dalle tecnologie poli-Si. I thin film mantengono per ora basse efficienze anche se è proprio su queste tecnologie che si concentrano molti studi per aumentarne le prestazioni.

Type	Range Module Efficiency [%]	Maximum Recorded Module Efficiency [%]	Maximum Recorded Laboratory Efficiency [%]
Single crystalline silicon	12-15	22.7	24.7
Multicrystalline silicon	11-14	15.3	19.8
Amorphous silicon	5-7	-	12.7
Cadmium telluride	5.0 - 8.6	10.5	16.0
CIS	7.2-9.4	12.1	18.2

Tab1.2: efficienze reali, in laboratorio e massime in laboratorio di moduli pV

1.5 Il generatore fotovoltaico

Collegando in serie-parallelo un insieme opportuno di moduli si ottiene un generatore o un campo fotovoltaico, con le caratteristiche desiderate di corrente e tensione di lavoro. I suoi parametri elettrici principali sono la potenza nominale, che è la potenza erogata dal generatore in condizioni nominali standard (irraggiamento di 1000 W/m2 e temperatura dei moduli di 25°C) e la tensione nominale, tensione alla quale viene erogata la potenza nominale. I moduli o i pannelli sono montati su una struttura meccanica capace di sostenerli e ancorarli.
Generalmente tale struttura è orientata in modo da massimizzare l'irraggiamento solare.

Più moduli assemblati meccanicamente tra loro formano il pannello, mentre moduli o pannelli collegati elettricamente in serie, per ottenere la tensione nominale di generazione, formano la stringa. Infine il collegamento elettrico in parallelo di più stringhe costituisce il campo.

1.6 Impianto fotovoltaico

Si definisce impianto o sistema fotovoltaico un insieme di componenti meccanici, elettrici ed elettronici che concorrono a captare e trasformare l'energia solare disponibile, rendendola utilizzabile sotto forma di energia elettrica. Tali sistemi, indipendentemente dal loro utilizzo e dalla taglia di potenza, possono essere divisi in due categorie:

- isolati (*stand alone*)
- connessi in rete (*grid connected*)

Il rendimento di conversione complessivo di un impianto è il risultato di una serie di rendimenti, che a partire da quello della cella, passando per quello del modulo, del sistema di controllo della potenza e di quello di conversione, ed eventualmente di quello di accumulo, permette di ricavare la percentuale di energia incidente che è possibile trovare all'uscita dell'impianto, sotto forma di energia elettrica, resa al carico utilizzatore.

1.6.1 Impianti grid connected

I principali componenti che costituiscono un impianto fotovoltaico connesso in rete sono:

- Moduli fotovoltaici
- Inverter per la connessione in rete
- Dispositivo di interfaccia con la rete elettrica
- Contatore di energia bidirezionale

L'inverter è un componente tra i più importanti nei sistemi collegati in rete perché massimizza la produzione di corrente del dispositivo fotovoltaico ed ottimizza il passaggio di energia tra il modulo fotovoltaico ed il carico.Trasforma infatti l'energia continua prodotta dai moduli (12V, 24V, 48V) in energia alternata (generalmente 220V) per alimentare il carico-utente e/o immetterla nella rete, con la quale lavora in regime

di interscambio. Gli inverters per il collegamento alla rete elettrica generalmente sono dotati di un dispositivo elettronico che permette di estrarre la massima potenza, istante per istante, dal generatore fotovoltaico. Tale dispositivo è l'inseguitore del punto di massima potenza (MPPT) ed ha appunto lo scopo di adattare le caratteristiche di produzione del campo fotovoltaico alle esigenze del carico.

Il dispositivo di interfaccia con la rete ha lo scopo di fare in modo che la forma d'onda dell'energia elettrica immessa in rete abbia tutte le caratteristiche richieste dal fornitore locale di energia. Per ultimo, il contatore di energia misura l'energia prodotta dall'impianto fotovoltaico durante il suo periodo di funzionamento.

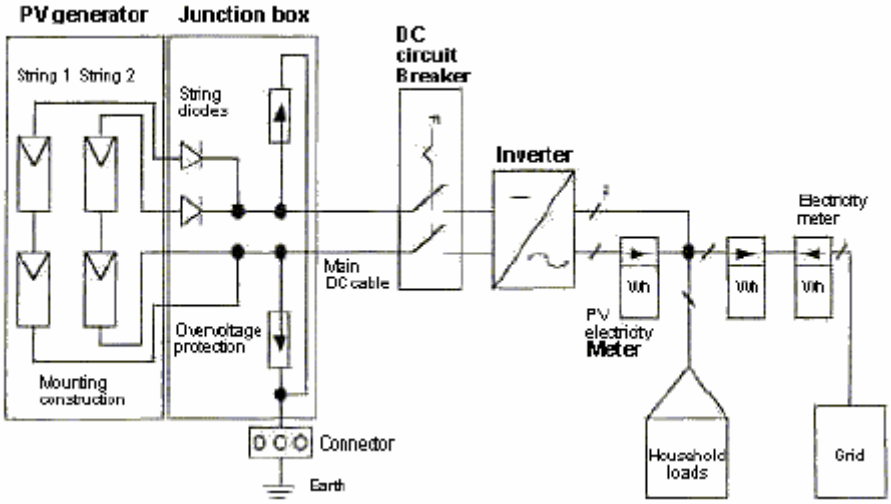


Fig 1.9: Componenti e schema di un sistema grind-connected

1.6.2 Impianti stand alone

I principali componenti che costituiscono un impianto fotovoltaico isolato sono:

- Moduli fotovoltaici
- Regolatore di carica
- Inverter
- Sistema di accumulo (batterie di accumulo)

In tale tipologia di impianti, l'energia prodotta dai moduli fotovoltaici viene immagazzinata in batterie di accumulo. Il carico viene alimentato, attraverso il regolatore di carica, dall'energia accumulata nelle batterie.

Il regolatore di carica serve sostanzialmente a preservare gli accumulatori da un eccesso di carica ad opera del generatore fotovoltaico e da un eccesso di scarica

dovuto all'utilizzazione. Entrambe le condizioni sono nocive per la corretta funzionalità e la durata degli accumulatori.

Poiché generalmente la potenza richiesta dall'utente non segue l'intensità della radiazione solare (e di conseguenza della produzione elettrica di un impianto fotovoltaico) una parte dell'energia prodotta dal campo fotovoltaico deve essere immagazzinata per poi essere riutilizzata quando necessario dall'utente.

E' quindi questo lo scopo del sistema di accumulo.

Un sistema di accumulo è costituito da un banco di accumulatori ricaricabili, dimensionato in modo da garantire la sufficiente autonomia di alimentazione del carico elettrico. Le batterie che vengono utilizzate per tale scopo sono accumulatori di tipo stazionario e solo in casi molto particolari è possibile utilizzare batterie tipo per autotrazione.

Capitolo 2

Analisi del ciclo di vita di un generatore fotovoltaico

Introduzione

L'analisi del ciclo di vita (LCA) è in generale un mezzo di approfondimento sempre più utilizzato per studiare e descrivere i possibili impatti ambientali che genera un prodotto o un processo di produzione durante tutto il suo percorso di vita utile, in termini di materia ed energia.

Nei primi anni '70 le grandi aziende statunitensi e l'EPA (Enviroment Protection Agency) sviluppano le prime analisi dei cicli di vita per caratterizzare materiali impiegati in vari processi produttivi. Anche in Europa evolve un fenomeno analogo, con maggiore attenzione agli impatti ambientali.

La SETAC (Society of Enviromental Chemistry And Toxicology) è la prima ad inquadrare scientificamente il metodo LCA [Cfr. SETAC, Conceptual framework for life cycle impact analisys, 1993], contribuendo alla costituzione delle norme ISO 14040.

Al momento esiste una banca dati pubblica nazionale per le analisi di ciclo di vita, denominata ILCA, aggiornata periodicamente e curata dall'ANPA.

La LCA, letteralmente "Life Cycle Assessment", ossia "Valutazione del ciclo di vita", si basa sul concetto di *unità funzionale*, e si articola nel modo seguente:

o Definizione degli scopi e degli obbiettivi

o Analisi dell'inventario

o Valutazione degli impatti

o Interpretazione e miglioramenti

Nella delineazione degli scopi si individuano:

o unità funzionale

o sistemi e/o processi alternativi

o confini del sistema analizzato

o qualità dei dati

o metodologia di valutazione degli impatti

o procedure di verifica

La LCI (Life Cycle Inventory) ricostruisce i flussi di energia e dei materiali che permettono il funzionamento del sistema produttivo in esame.
La parte più complessa riguarda la valutazione degli impatti: i consumi e le emissioni ottenute nella LCI sono imputate a specifiche categorie di impatto (es cambiamenti climatici, eco-tossicità, ecc.) riferibili ad effetti ambientali noti; ci si basa su opportuni "eco-indicatori" e si compie infine una revisione critica.
La LCA, a seconda del suo livello di approfondimento, può essere:
o qualitativa
o semplificata
o dettagliata.
Quantificare e caratterizzare gli impatti delle diverse tecnologie di produzione di energia diventa quindi sempre più fondamentale nell'orientare e priorizzare le ricerche e le politiche energetiche.
Gli effetti negativi delle fonti energetiche tradizionali in termini economici, sociali e ambientali sono ormai un tema enormemente utilizzato e in parte riconosciuto a livello mondiale. Le energie rinnovabili offrono quindi, almeno in parte, la possibilità di ridurre questi impatti. Nonostante le nuove energie vengano proposte e pubblicizzate come antitodo assoluto non si può prescindere però da un'analisi che sia più approfondita e ne metta in luce i seppur limitati, impatti sull'ambiente.
I punti principali che vengono generalmente considerati nell'analisi di impatto ambientale delle energie fotovoltaiche, sono:

- Energy Pay back time
- Emissioni di gas serra
- Emissioni tossiche
- Rischi per la salute e la sicurezza.

Il tempo di ritorno energetico è il periodo necessario affinché l'energia utilizzata per produrre un modulo venga restituita dal modulo stesso ed è un valore strettamente legato all'efficienza dei processi produttivi.
Anche le emissioni di gas serra sono direttamente connesse alla quantità e alla provenienza dell'energia consumata nella produzione, cui seppur in minima parte si aggiungono le eventuali emissioni generate direttamente dalla produzione stessa.

Per quanto riguarda il rilascio di sostanze tossiche si fa riferimento ai materiali utilizzati nel processo produttivo diversificando a seconda della tecnologia analizzata, per esempio silicio o tellurio di cadmio e rispettivi gas dopanti.
Le emissioni indirette come per esempio quelle associate al trasporto dei moduli sono invece considerate insignificanti rispetto a quelle associate alla fabbricazione, circa 0,1-1% di quelle legate alla produzione.
I dati utilizzati nei vari studi partono dalle seguenti assunzioni:

- Applicazione connessa alla rete con moduli installati sul tetto dell'edificio
- Generatore installato in Europa meridionale con livelli di irraggiamento solare di 1700 kWh/m^2*anno, oppure Europa centrale con 1000 kWh/m^2
- Vita media di 30 anni per i pannelli e 12 anni per l'inverter
- Energia per la produzione si assume, a parte per quanto riguardo il silicio, sia quella del sistema medio di elettricità dell'Europa continentale (UCTE). Per quanto riguarda il silicio si presume venga utilizzato un mix specifico di energia idroelettrica ed energia da turbine ad alta efficienza.

Infine allo stato attuale si considerano per comodità due grandi raggruppamenti di dispositivi fotovoltaici in commercio:

- celle solari a silicio cristallino: mono, poli e a nastro (ribbon)
- celle solari a film sottile: silicio amorfo, CIGS-CIS, CdTe.

Per quanto riguarda i dispositivi accessori si tiene in considerazione il loro impatto attraverso l'analisi del BOS (Bilancio di sistema). Normalmente per un impianto fotovoltaico di produzione energetica si valuta un consumo di energia di 1900MJ/m^2
mentre per i sistemi integrati negli edifici questo valore scende a 600MJ/m^2.

2.1 Ciclo di vita dei moduli PV

Il ciclo di vita di un sistema fotovoltaico consiste quindi in quattro fasi principali: produzione dei moduli, produzione del BOS, installazione, operatività, mantenimento e End-of-life.
Nei modelli di ciclo di vita queste fasi sono descritte tramite il contributo dei singoli sottoprocessi che variano a seconda del tipo di tecnologia e delle specifiche applicazioni scelte.

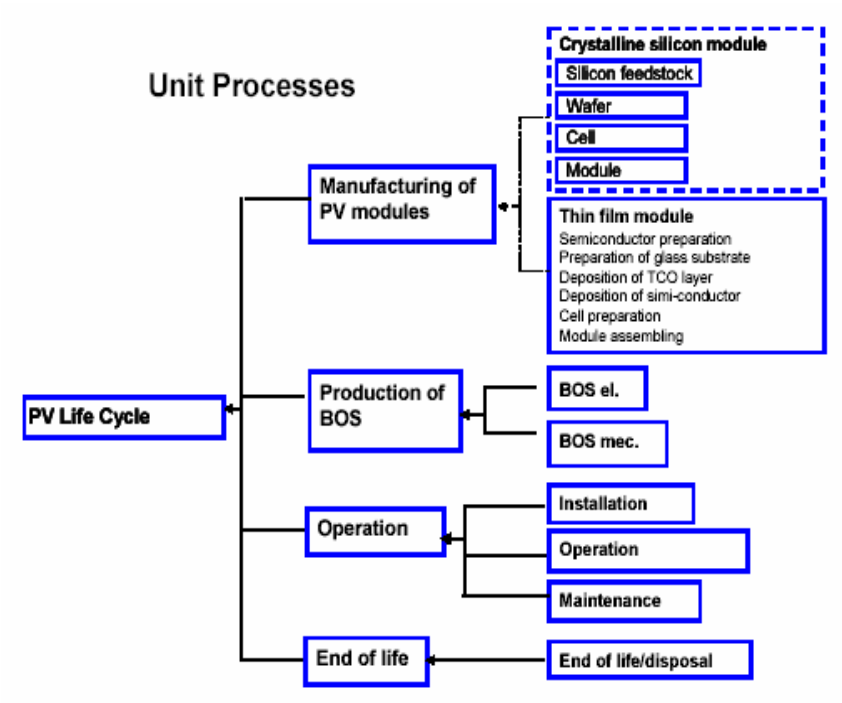


Fig 2.1 Unità di processo del ciclo di vita di PV

2.1.1 Processo di produzione dei moduli PV

Silicio Cristallino

Questo tipo di cella copre circa l'85% del mercato essendo la prima ad essere stata utilizzata. La tecnologia di produzione è ormai ampiamente consolidata ma rimane comunque dispendiosa in termini energetici per le alte temperature necessarie alla cristallizzazione del silicio.

Il silicio è un materiale diffusissimo in natura e non tossico ma nello studio del suo utilizzo in questo campo bisogna tenere in considerazione altri fattori importanti. In primo luogo il ruolo dell'industria elettronica che fino a questo momento a assorbito una larga percentuale del silicio estratto.

Secondariamente bisogna considerare che il silicio utilizzato nelle celle cristalline si trova in uno stato estremamente purificato e necessita di cicli di produzione dedicati nei quali vengono utilizzati una serie di gas e materiali tossici.

Rispetto ad altri tipi di tecnologie per lo studio di queste celle sono ormai a disposizione una buona quantità di dati che ne permettono un'analisi del ciclo di vita abbastanza approfondito.

Il Silicio come già detto si trova in natura in abbondanza per lo più sotto forma di quarzo che viene estratto dalle cave. L'estrazione avviene tramite macchine scavatrici e il trasporto si considera su strada. Le emissioni e i consumi derivati da questa prima fase si considerano trascurabili rispetto al processo produttivo nella sua interezza.

Le prime fasi della tecnologia del silicio sono la produzione di silicio metallurgico di impurezza pari al 2%, la purificazione del silicio metallurgico con conseguente produzione di silicio elettronico di impurezza inferiore a 10^{-9}% e infine la produzione di lingotti di silicio monocristallino. A partire dai lingotti esistono procedimenti successivi che permettono di produrre celle mono o policristalline. La cristallizzazione monocristallina avviene attraverso il processo di Czochralsky che necessita temperature superiori a quelle della fusione del silicio (1420º) e quindi un ingente consumo di energia elettrica. Quella policristallina, ottenuta molto spesso a partire da scarti del processo stesso, prevede un lavaggio a stadi successivi con acqua calda, NaOH e HCl, asciugatura, deposito, drogaggio e successiva miscelazione in forni con cicli di 52-53 ore e temperature maggiori di 1560º. Dal lingotto si procede al taglio di wafer di silicio drogato attraverso speciali frese alimentate da 3 motori elettrici e uno meccanico. La lama della fresa è generalmente raffreddata con 6/7 litri d'acqua al minuto. L'acqua in uscita presenta quindi concentrazioni non trascurabili di silicio e viene normalmente fatta passare per un filtro e poi mandata a depuratore. La fette vengono poi lavate in una soluzione sodica e ammoniacale, sistemate in maniera che non si attacchino l'una all'altra, asciugate in centrifuga e inviate alla fase successiva di lavorazione. In questa fase, che ha come prodotto finale la cella fotovoltaica propriamente detta, si considera l'uso di forni a temperature di circa 920º, utilizzo di H_3PO_4 per il drogaggio , NaOH per il trattamento antiriflesso, acciaio serigrafato per i contatti metallici, TiO_2 disciolto in alcol isopropilico per la ultima asciugatura.

Successivamente si procede all'assemblaggio delle celle in moduli, con applicazione di vetro temprato ad alta trasmittanza, silicone sigillante, Etil Vinil Acetato e l'applicazione finale della cornice in alluminio.

Le materie prime utilizzate in questo processo sono, per 1kWh di energia prodotta e considerando una efficienza pari al 13%:

materie prime	processo	kg/kWp	kg/m2
Quarzo		31,2	4,06
Carbonfossile		4,1	0,53
Coke		4,1	0,53
Carbolegna	Produzione Si-MG	14,5	1,89
HCl		43	5,59
Tetraclorosilano		0,78	0,10
Ar	produzione Si-EG	3,9	0,51
Olio minerale		6,7	0,87
SiC	Produzione Wafer	8,6	1,12
KOH		8,7	1,13
HNO2		0,42	0,05
POCl3		0,06	0,01
HF		0,74	0,10
CF4		0,06	0,01
Pasta Ag/Al		0,53	0,07
Pasta Ag		0,07	0,01
SiH4		0,02	0,00
NH3		0,09	0,01
N2	Prod.celle	1	0,13
Sn-Cu saldature		0,32	0,04
Tedlar		1,6	0,21
EVA		11,4	1,48
Poliestere		7,8	1,01
Adesivo siliconico		0,68	0,09
Vetro Indurito		84,4	10,98
Al nel tedlar	Assemblaggio moduli	0,002	0,00

Tab 2.1 Materie prime che partecipano ai processi di produzione del modulo cristallino

Process	Energy requirements (MJ_{prim}/m^2 module)
silicon winning and purification	2200
silicon wafer production	1000
cell/module processing	300
module encapsulation materials	200
Overhead oper. and equipment manuf.	500
Total module (w/o frame)	***4200***
module frame (Aluminium)	400
Total module (framed)	***4600***

Tab 2.2: contributi in termini di spesa energetica considerando una installazione che riceva una insolazione di 1700 kWh/m²anno.

Silicio Amorfo

Le celle di silicio amorfo possono essere realizzate con diversi processi; nei sistemi "glow discharge" il silicio amorfo viene depositato da silano o misture di silano e idrogeno con un procedimento abbastanza inefficiente che porta al consumo di ingenti quantità di questi gas.

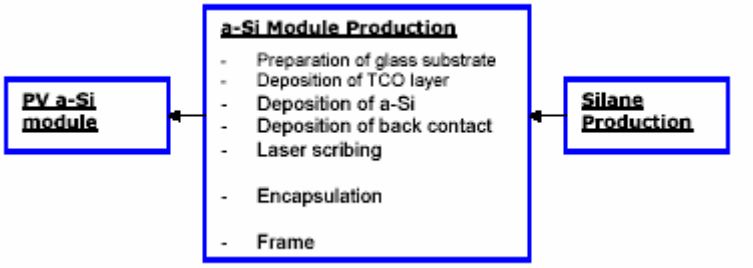


Fig 1.2 Fasi della produzione competenti al ciclo di vita di un modulo di silicio amorfo

Il maggior problema di sicurezza in questa fase di lavorazione è proprio l'uso di silano, una sostanza piroforica e esplosiva che si infiamma con concentrazioni superiori al 4,5 % in aria. Per questo di norma ci deve essere una zona perimetrale di sicurezza non inferiore a 100m attorno all'impianto. Oltre a questo la produzione implica l'uso di gas droganti come arsina e fosfina che pur essendo usati in piccole quantità possono rappresentare un pericolo sopratutto per i lavoratori.

La cella di Si amorfo è generalmente formata da tre strati: quello centrale è detto i-layer e non è dopato mentre quelli estreni, p-layer e n-layer, sono dopati.

Per analizzare il flusso di materia e energia che si realizza nella produzione si prende in considerazione un caso tipo di silicio amorfo prodotto da un'azienda statunitense, la United Solar. Il modulo UPM-880, del 1997, e un modello relativamente sorpassato ovvero non beneficia delle innovazioni che si sono poi verificate nel corso dell'ultimo decennio ma può servire nel fornire una idea delle fasi del processo e della relativa analisi.

Lo studio della EPA sul ciclo di vita del modulo commercializzato dalla United Solar evidenzia come in realtà 26 differenti materiali sono utilizzati nell'intero processo di produzione di tale pannello.

Il processo di produzione della cella può essere diviso in vari passaggi:

- Preparazione del vetro: il SiO2 è depositato per prevenire la migrazione degli ioni dal vetro al semiconduttore.
- Deposizione dello strato TCO (Transparent Conducting Oxide): deposizione che avviene attraverso vapore a pressione atmosferica di SnCl4, CH3OH, H2O e HF.
- Deposizione del silicio amorfo (plasma-enhanced chemical vapour deposition, PECVD). Il silano è decomposto in silicio amorfo, con aggiunta di trimetilboro,diborano e fosfine.
- Deposizione del contatto posteriore di alluminio: attraverso sputtering o evaporazione seguite da una fase di diffusione
- Scrittura laser: per rimuovere i contatti tra il materiale e ottenere celle separate connesse in serie

Il substrato così processato è quindi inserito all'interno di materiali di incapsulamento che permettono un'adeguata protezione nel corso del ciclo di vita congiunta alla possibilità di assorbire la massima quantità di luce solare.

I materiali suddetti sono assemblati nel seguente ordine: Tezfel (un tipo di Teflon polimerico), EtilVinilAcetilene(EVA), uno strato di EVA e polimeri e infine una lamina di acciaio galvanizzato.

Questo processo avviene di norma in fornaci con temperature di 120°-150°C.

Per quanto riguarda le materie prime si considerano i seguenti contributi:

Material	Amount	Unit
Si	0,008	kg/m^2
P (n-layer)	1,00E-06	kg/m^2
B (p-layer)	2,00E-07	kg/m^2
Sn	0,0033	kg/m^2
Al	0,0027	kg/m^2
Glass	9	kg/m^2
tot	**10,31**	**kg/m^2**

Tab 2.3: contenuto di materiale di un modulo di Silicio amorfo in kg/m2 [Source: elaboration on Alsema & Engelenburg 1994]

Quelli che sono invece i consumi energetici:

Process	Energy requirements (MJ_{prim}/m^2 module)
cell material	50
module encapsulation material	350
cell/module processing	400
Overhead oper. & equipment manuf.	400
Total module (frameless)	***1200***
module frame (Aluminium)	400
Total module (framed)	***1600***

Tab 2.4: consumi energetici competenti al modulo di Si amorfo

Si nota come le due componenti più dispendiose a livello di produzione sono sicuramente il sostegno in alluminio e incapsulamento di EVA.

Una possibile proposta è quella di utilizzare alluminio secondario di scarto di altre produzioni ma anche, a livello di design, rendere possibile il riutilizzo delle cornici.

Film sottile di CIS-CISG

I film sottili di seleniuro di rame indio e seleniuro di rame indio e gallio possono essere prodotti a partire da diversi processi come la co-evaporazione di rame, gallio indio e selenio e la selenizzazione di rame indio in atmosfera di H_2Se e la giunzione è generalmente formata a partire da CdS. Il film sottile di CiS consiste in un multistrato di $CuInSe_2$ con un ammontare variabile di elementi contaminanti.

Aggiungendo una piccola quantità di Gallio allo strato assorbente di $CuInSe_2$ si aumentano le caratteristiche di efficienza ottenendo un modulo CISG.

L'efficienza di CIS e CISG in uno studio del 2002 è stata calcolata tra il 7 e il 9,5% [IEA PVPS 2002, PHOTON 2002]. Anche se l'apporto significativo dei recenti studi ipotizza un rendimento possibile del 18%.

La struttura tipica di una cella solare CIS o CISG è mostrata nella figura:

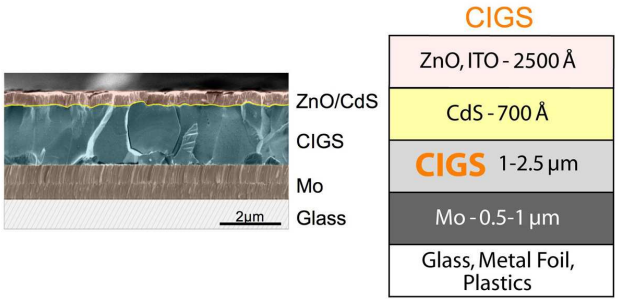


Fig 2.3: Struttura tipica di un modulo CISG

Il processo di produzione inizia con la preparazione della superficie di vetro che viene pulita e preparata per la deposizione del film sottile. Una base di molibdeno, che funge da elettrodo, è quindi posta nel substrato tramite sputtering.

Il rame e l'indio precursori della formazione del CIS vengono quindi depositati sempre per sputtering cui segue la vera e propria reazione che origina il CIS e la deposizione tramite bagno chimico di uno strato di CdS. Viene quindi formata la giunzione elettrica tra il substrato di Mo e il CIS e il contatto trasparente tramite la deposizione chimica di vapore di ossido di zinco (ZnO). L'ossido di zinco è deposto nella parte esposta del substrato di Mo costituendo la connessione elettrica e contemporaneamente connettendo gli elettrodi Mo-ZnO delle celle adiacenti.

Una volta preparate, le celle, attraverso un processo a pressione in una fornace di laminazione (120°-150°C) vengono incapsulate in uno strato di EVA e vetro. Infine si considera il montaggio della cornice di alluminio di supporto.

Materials	amount	units
Mo	5	g/m^2
Cu	2,3	g/m^2
In	3,0	g/m^2
Ga	0,6	g/m^2
Se	5,6	g/m^2
CdS	0,2	g/m^2
ZnO	5,5	g/m^2
glass	15	kg/m^2
EVA (Ethyl Vinyl Acetate)	500	g/m^2
Frame	3	kg/m^2
Total module weight per m^2	**18,57**	**g/m^2**
Electricity requirement	**112**	**kWh/m^2**
Module efficiency	**9%**	**Ref case**

Tab 2.5 Materie prime contenute in un moduloCISG in kg/m^2[Raugei 2003] elaborate da [Hynes 1997] e [Alsema 1992].

Film sottile di CdTe e CdS

Le celle solari di telluro di cadmio possono essere fabbricate con varie tecniche di deposizione mentre il solfuro di cadmio è depositato principalmente per bagno chimico.

L'efficienza di utilizzo dei materiali per questi processi varia dal 95% per l'elettrodeposizione fino al 5-10% per spray pirolisi ma ciò che più si va consolidando nell'applicazione di questa tecnologia è che rappresenta ad oggi la più semplice e la più riproducibile tra quelle a film sottile con conseguente abbattimento dei costi economici, energetici e ambientali. Quello che spesso si obietta a questa produzione è l'uso del cadmio che, in forma metallica, è un materiale tossico e cancerogeno nonché un metallo pesante che tende ad accumularsi nella catena alimentare.

Si analizza qui di seguito il ciclo di vita dei pannelli CdTe che inizia con l'estrazione del Cd e del Te. Il Cd è generalmente un prodotto intermedio nella fusione dei minerali di zinco (~80%) e di Pb (~20%), mentre la maggior parte del Te è recuperato dagli scarti dell'industria elettronica che utilizza Cu. Il contenuto di Cadmio nei minerali di Zn è di circa 0,3%-0,5% e normalmente questa quantità viene recuperata dai rifiuti che si generano durante la produzione di zinco. A volte questa sostanza è recuperata anche dal particolato recuperato nelle operazioni di fusione del Pb.

Questi residui di Cd recuperati dai due tipi di lavorazioni vengono successivamente processati per rimuoverne le impurità attraverso operazioni di ossidazione e trattamento con acidi solfurici e soluzioni elettrolitiche.

I minerali di tellurio sono generalmente non convenienti se estratti singolarmente e quindi solitamente il tellurio è un prodotto intermedio della lavorazione di rame, piombo, oro e bismuth. La maggior percentuale è recuperata dai fanghi che sono generati durante la raffinazione elettrolitica del Cu, con acido solforico.

Il grado di purezza normalmente richiesto per le applicazioni più comuni di metallurgia non è sufficiente nel caso dei semiconduttori, famiglia che comprende appunto il CdTe; per questo il processo di purificazione è particolarmente significativo ed arriva a gradi di 99,9999%. Secondo i dato forniti dalle stesse aziende che operano in questo campo le operazioni che portano a questo livello di purezza hanno un impatto ambientale trascurabile nel ciclo di vita perché le infrastrutture sono provviste di meccanismo di riciclo dei residui e filtri per il particolato con efficienze del 99,97%.

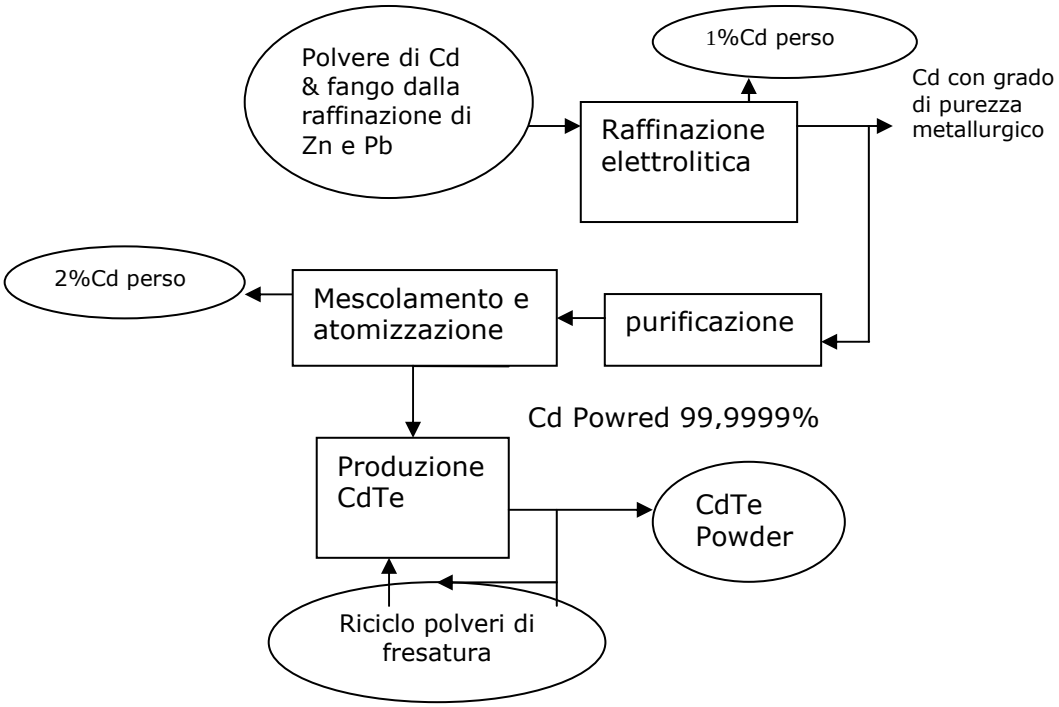


Fig 2.4: fasi della produzione d el CdTe

Ci sono quindi metodi per produrre film sottile di CdTe o CdS per applicazioni fotovoltaiche: elettrodeposizione del CdTe combinato con una deposizione chimica su superficie di CdS o deposizione con trasporto in fase vapore.

Nel primo caso il film sottile di CdTe è depositato su un substrato a sua volta connesso con il catodo di un sistema elettrolitico attraverso una soluzione di solfato di cadmio o cadmio cloride e diossido di Tellurio. A questo processo è accompagnato una deposizione per bagno chimico del CdS. Entrambi questi processi hanno una efficienza del 90% e, dopo il riciclo dei residui, non più del 1% del Cd e Te utilizzati sono persi sottoforma di residui liquidi e rifiuti generici.

Nel secondo caso il CdS e il CdTe sono depositati da composti sottoforma di polvere dopo una vaporizzazione in un reattore ermetico.

In entrambi i casi la produzione di film sottile è altamente efficiente, con perdite di Cd dell'1% nella prima fase e 10% nella seconda.

La lastra di film sottile è quindi incapsulata tra due strati di vetro o plastica.

In questa fase, ovvero quella del normale utilizzo, il modulo fotovoltaico non produce nessun tipo di emissione.

Un modulo di CdTe contiene circa 7 g/m^2 (il range è dai 3 fino a 10 g/m^2) di Cd, principalmente sottoforma di CdTe.

Si considera che il Cd necessario alla produzione di 1 kWh (negli U.S.A, situazione media) sia circa 0,001 g/kWh corrispondenti a circa 70g/kW.

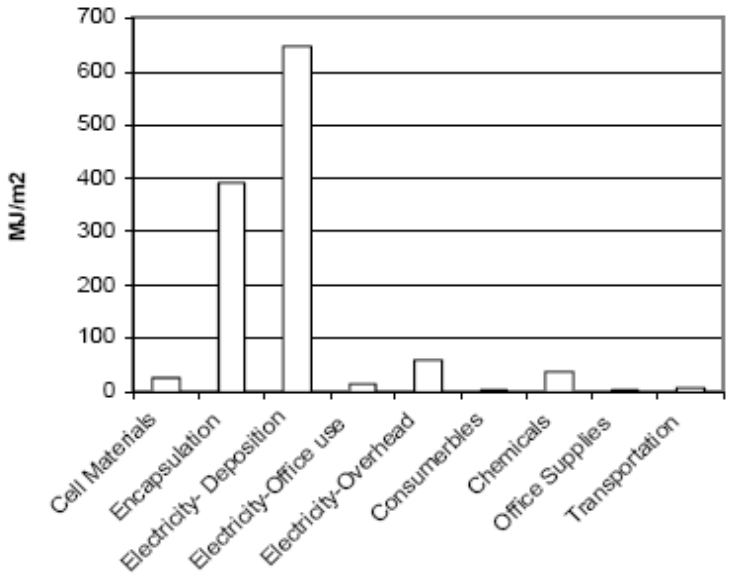


Fig 2.5: distribuzione dei consumi di energia nelle varie fasi di produzione di un modulo CdTe

2.1.2 Produzione di BOS

Mechanical BOS

L'impatto del BOS meccanico considerato come ripartito nell'intero ciclo di vita di un sistema fotovoltaico comprende principalmente gli impatti indiretti relazionati alla produzione dei materiali utilizzati per il montaggio delle strutture del modulo, quali alluminio o acciaio.

Per studiare questi contributi sono state scelte una serie di installazioni PV come casi esemplari[Frankl 1996, Frankl & Gamberale 1998].Nella figura sottostante è mostrato il contributo in CED (MJ di energia primaria per m^2) relazionate ai materiali BOS di alcune installazioni costruite prima del 1995. Si nota come i vari apporti cambino a seconda del tipo di installazione e dell'ammontare totale delle materie prime utilizzate:

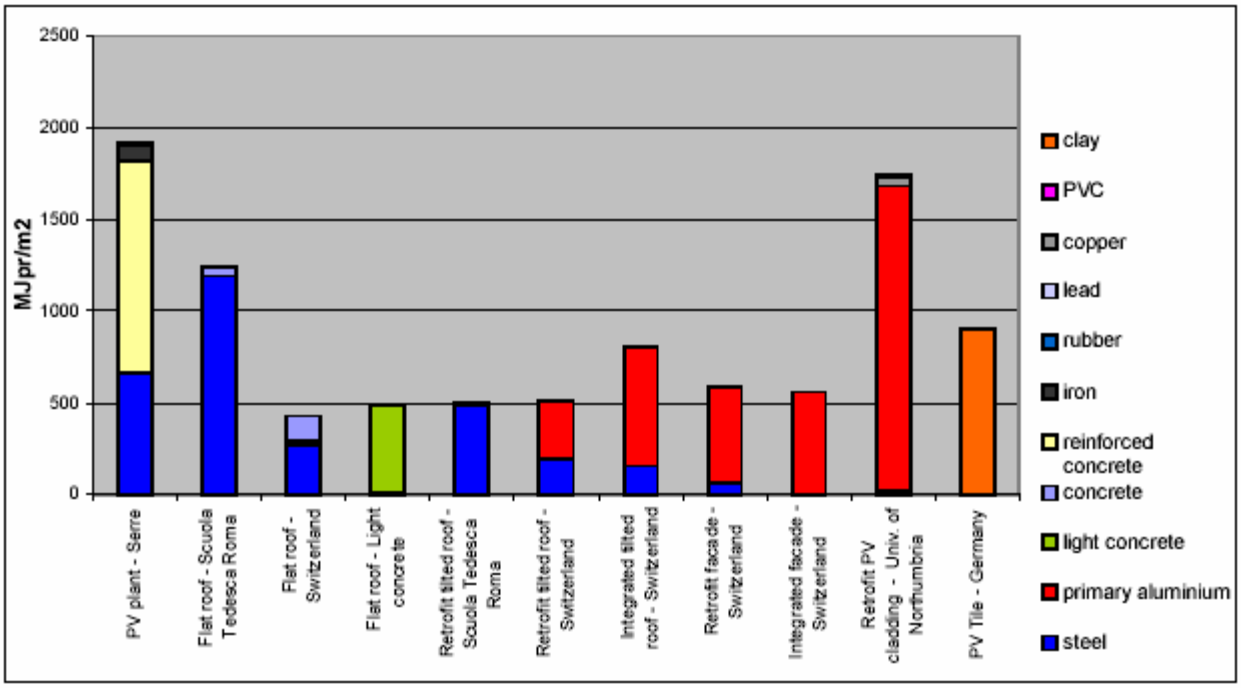


Fig 2.6: :MJ/m ^{2} per la produzione diBOS meccanico di alcune installazioni PV [source: Frankl 1996, Frankl &Gamberale 1998]

In generale quindi si nota come il contributo del BOS meccanico varia tra 500 e 1000 MJ/m^2.

Questo valore è abbastanza significativo comparato con quello di produzione dei moduli, sopratutto per quanto riguarda i film sottili ma che può essere ridotto fino a 200MJ/m^2 con una corretta valutazione e progettazione delle installazioni. Questo significa, nella pratica:

- la minimizzazione delle quantità assolute dei materiali utilizzati
- l'utilizzo di una larga frazione di materiali secondari di riciclo (per esempio per quanto riguarda il contributo dell'alluminio)
- utilizzo di materiale specializzato per l'applicazione fotovoltaica

Come già detto precedentemente, genericamente una stima in eccesso del contributo di BOS meccanico può essere valutata, nel caso peggiore, pari a 1900 MJ/m^2.

Electrical BOS

In uno studio di ECLIPSE si considera il contributo del BOS elettrico attraverso l'utilizzo dei seguenti parametri:

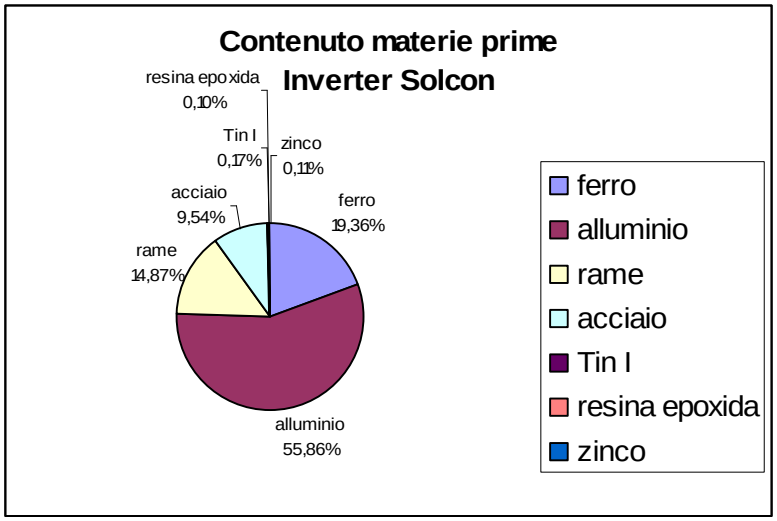
- efficienza dell'inverter
- vita utile dell'inverter
- la quantità di materie prime presenti nell'inverter e gli impatti indiretti relazionati con la loro produzione

Il processo di produzione dell'inverter stesso non è solitamente considerato.

Gli inverter di ultima generazione hanno una efficienza del 95% e una vita utile di 12 anni. Quest'ultimo dato indica come in media sono necessari 2 inverter per coprire l'intera vita utile di una installazione fotovoltaica e che quindi è necessario considerare un aumento degli impatti indiretti dei materiali contenuti in questo componente. Normalmente quindi l'impatto del BOS elettrico contribuisce a circa un 5% degli interi impatti del ciclo di vita di un sistema fotovoltaico. Per esempio i dati relativi ad un inverter SOLCON 3400 HE (<5kWp):

Prodotto		Unit
BOS inverter SOLCON	19,2	kg
Materie		
ferro	3,49	kg
alluminio	10,07	kg
rame	2,68	kg
acciaio	1,72	kg
Tin I	0,03	kg
Resina epoxida (liquida)	0,0181	kg
Zinco	0,02	kg
Elettricità	22,9	kWh

Tab 2.6: materie prime e elettricità spese nel ciclo di vita di un inverter



In generale per quanto riguarda il BOS si può fare una stima dei consumi come riportato in tabella:

Componente	**MJ/m^2 (di pannello)**
Cornice di Al	300-780
Supporto installazione a terra	1900
Supporto installazione roof	500-1000
Supporto installazione facciata	600-700
inverter	0.5
batterie	0,6-0.12

Tab 2.7: Consumi energetici competenti al BOS

2.1.3 Installazione, operatività e mantenimento

Valutare LCA dell'installazione di un sistema fotovoltaico significa includere il contributo del modulo, il BOS meccanico ed elettrico ma anche il trasporto su ruota, mentre generalmente è escluso l'apporto delle operazioni di montaggio vero e proprio. Come già accennato tutti questi valori vengono riferiti alla produzione di 1kWp, definito come la massima potenza prodotta da un modulo fotovoltaico in condizioni standard (25 °C e 1000 W lum /m^2) ovvero:

$$Wp = Ist * A * \eta$$

dove

Wp = potenza di picco

Ist = Irradiazione solare standard

η = efficienza del modulo

A = area del modulo

Per quanto riguarda il mantenimento generalmente la manodopera è considerate trascurabile come anche l'elettricità consumata in caso di smontaggio di eventuali moduli difettosi.

L'unico fattore rilevante quindi in fase di mantenimento è la sostituzione dell'inverter ma che è ad ogni modo considerato come contributo nella di installazione.

2.1.4 End-of-life

Le varie tecniche e tecnologie che sono in corso di studio per quanto riguarda la gestione dell'end-of-life dei sistemi PV sono più approfonditamente analizzati nel capitolo successivo. Ad ogni modo in termini generici nell'analisi del ciclo di vita di una installazione lo studio di ECLIPSE valuta due scenari possibili.

Per quanto riguarda un primo scenario, attuale, le ipotesi sono di un recupero dell'80% dell'alluminio, del ferro e degli altri componenti metallici mentre per tutto il resto si prevede dismissione in discarica.

Il secondo scenario prevede invece per il futuro non solo il riciclo dell'80% dei materiali metallici ma anche la possibilità di riciclare il 100% dei moduli mentre le altre parti sono comunque dimesse in discarica secondo normativa.

Viene considerato inoltre il trasporto su ruota dei materiali da riciclare o delle parti da dismettere verso le corrispondenti strutture.

2.2 Analisi degli hotspots del LCA

Come già anticipato all'inizio di questo capitolo analizzare il ciclo di vita di un sistema fotovoltaico significa trarre conclusioni soprattutto intorno alla caratterizzazione di quattro punti principali:

- Energy Pay back time
- Emissioni di gas serra
- Emissioni tossiche
- Rischi per la salute e la sicurezza

2.2.1 Energy Pay Back Time

Il termine "energy pay back time" indica quanto tempo deve funzionare un impianto fotovoltaico per recuperare l'energia, e quindi l'inquinamento associato che è stata investita nella lavorazione o più in generale che si suppone consumata nel corso dell'intero ciclo di vita. Si può calcolare considerando sia impianti rooftop che round-mounted anche se generalmente non si registrano grandi differenze

Il tempo di ritorno energetico è quindi un indice significativo delle capacità e della competitività dei moduli fotovoltaici e si calcola dividendo il totale dell'energia utilizzata per la produzione di un modulo comprendendo l'estrazione dei materiali, l'installazione, il periodo di operatività, fino al "end of life" e relativa dismissione attraverso la formula: $(E_{mat}+E_{fab}+E_{inst}+E_{elm})/(E_{gen}/\text{anno}-E_{o\&m}/\text{anno})$ con:

- E_{mat}= energia per l'estrazione, il trasporto, il trattamento delle materie prime
- E_{fab}= energia per produrre il modulo a partire dalle materie prime e trasporto nel sito d'uso
- E_{inst}= energia richiesta per l'installazione, normalmente considerata nulla
- E_{elm}= energia richiesta per la gestione del end of life
- E_{gen}= energia generata da un modulo in un anno
- $E_{o\&m}$= energia necessaria annualmente per le operazioni di mantenimento normalmente si considera nulla

Il EPBT è quindi un valore strettamente collegato all'efficenza dei processi produttivi che si calcola come:$E_{gen}/(E_{mat}+E_{fab}+E_{inst}+E_{elm})$.

I dati medi delle efficenze dei moduli analizzati sono riportati nella seguente tabella, che considera anche le massime ad oggi rilevate in fase sperimentale :

Tecnologia	Efficenza media del modulo(%)	Max. efficenza registrata in laboratorio(%)
Si-monocristallino	12-15	24.5
Si-policristallino	11-14	19.8
Si-amorfo	5-9	12.7
CdTe	5-9	16.0
CIS-CIGS	**9-11**	**18.2**

Tab 2.8: Efficenze dei moduli commerciali e massime delle celle registrate in laboratorio

Si cristallino

Per considerare il tempo di ritorno energetico dei moduli a Si-cristallino si analizzano i risultati di un sistema roof-top connesso a rete con un performance ratio

(l'efficienza di trasformazione da corrente continua ad alterna) di 0,75.

Con questi presupposti, se si considera un'insolazione media di 1700 kWh/m2/anno (Europa Meridionale) e di 1000 kWh/m2/anno (Europa Centrale, Germania meridionale) si ottengono i risultati riportati in figura. Si nota la differenza tra le varie tecnologie cristalline, dovute chiaramente alla differente efficienza, ma anche il contributo predominante a livello (indiretto indice della richiesta energetica) del modulo in sé.

Queste osservazioni evidenziano la necessità di studiare una linea di produzione del silicio cristallino che consumi meno energia.

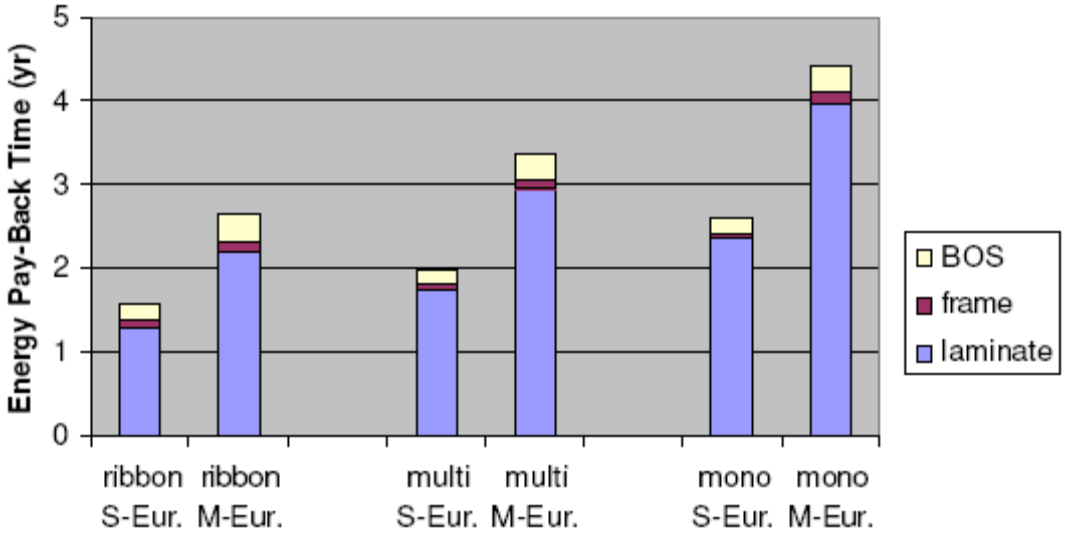


Fig 2.7 : EnergyPayBackTime di alcuni moduli cristallini in zona centale e meridionale dell'Europa

Si amorfo

Per quanto riguarda l'Energy pay back time si considerano contributi di materie prime, trasporto e manifattura sia in caso standard che senza considerare la cornice. A questi valori si compara quindi una efficienza calcolata come energia generata per anno considerando l'insolazione media, i valori di efficienza di conversione e le dimensioni del modulo. Il modello specifico analizzato ha un'efficienza di conversione del 5% ma si è calcolato l'EPBT anche con una del 8% perché tale modello risale al 1997 e si considerano gli avanzamenti tecnologici attuali.

Considerando le caratteristiche medie di insolazione di due città americane si arriva ad un valore massimo di EPBT massimo di 4,5 anni come si vede in tabella:

Località e insolazione	Ef.conv(%)	Energia generata(kWh)annua	PaybackTimes
Boulder:1974 kWh/m^2/anno	5	36,7	4,5
	8	58,7	2,8
Phoenix:2480 kWh/m^2/anno	5	46,1	3,5
	8	73,7	2,2

Tab 2.9 EPBT di moduli di Si amorfo

Un'altra importante conclusione che viene evidenziata nel documento è che aumentando il numero delle componenti del modulo riutilizzabili, sia con procedimenti complessi sia a livello di un design adeguato che ne permetta il facile smontaggio, aumenta significativamente i valori di efficienza e EPBT.

CdTe

I moduli a film sottile di CdTe sono probabilmente quelli che richiedono un EBPT minore.

Secondo uno studio su un impianto da 25 MWp della First Solar, il tempo di ritorno energetico di un modulo CdTe e di circa 0,8 anni, considerando una efficienza di 9%, una performance ratio di 0,8 e una illuminazione tipica dell'Europa Meridionale.

Questo valore sale comunque fino ad 1-1,25 anni se si considerano i contributi aggiuntivi del montaggio, tempo di operatività, dismissione ecc.

CIS-CIGS

Per quanto riguarda questa tecnologia, il tempo di ritorno è molto simile a quello del silicio amorfo come è possibile osservare in figura con dati riferiti ad un sistema roof-up in Europa Meridionale:

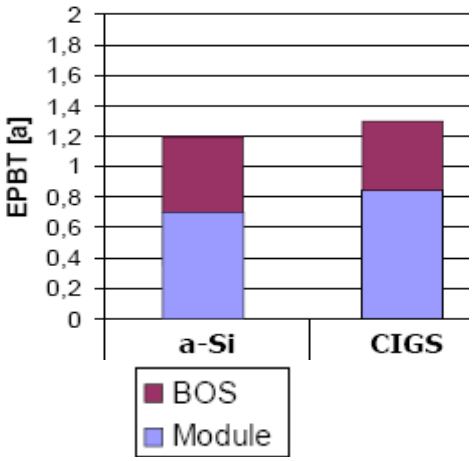


Fig 2.8 EPBT comparato di moduli in Si amorfo e CIGS

2.2.2 Emissioni Gas serra

Insieme alle emissioni di metalli pesanti e sostanze tossiche, che saranno analizzate in seguito, le emissioni di gas serra, SO_2 e NO_2 devono essere correttamente valutate per quanto riguarda l'uso di energia e di materie prime durante il ciclo di vita del modulo fotovoltaico. Queste emissioni sono normalizzate in base all'energia generata durante il ciclo di vita dell'istallazione che viene calcolata tenendo conto dell'efficienza di conversione, della media di insolazione, del rendimento totale e della vita media del sistema.

Tenendo conto di una insolazione media tipica dell'Europa meridionale (1700 kWh/m^2/anno), un rendimento totale di 0,75 e una vita di 30 anni, Anselma e de Wild riportano un valore di emissioni di gas serra nell'anno 2004 dovuto a moduli silicei di 30-45 g $CO_{2\ eq}$/kWh, considerando un EPBT di 1,7-2,7 anni e un mix di energia utilizzato per la produzione del silicio tipico dell'Europa continentale (UCTE, Caso 1).

Fthenakis e Kim hanno studiato le emissioni di gas serra e l'EPBT di moduli di CdTe, basandosi su dati provenienti dagli U.S.A,(insolazione di 1800kWh/m^2/anno, rendimento di 0,8 e vita utile di 30anni). Nei risultati si stima un'emissione di GHG di 24 g $CO_{2\ eq}$/kWh per un EPBT di 1,1 anni. In figura sono riportati i due casi, il caso 2 considera un mix di energia da utilizzato per la lavorazione tipico dell'Europa continentale mentre il caso 3 riporta le emissioni risultanti da una produzione che utilizza mix energetici americani.

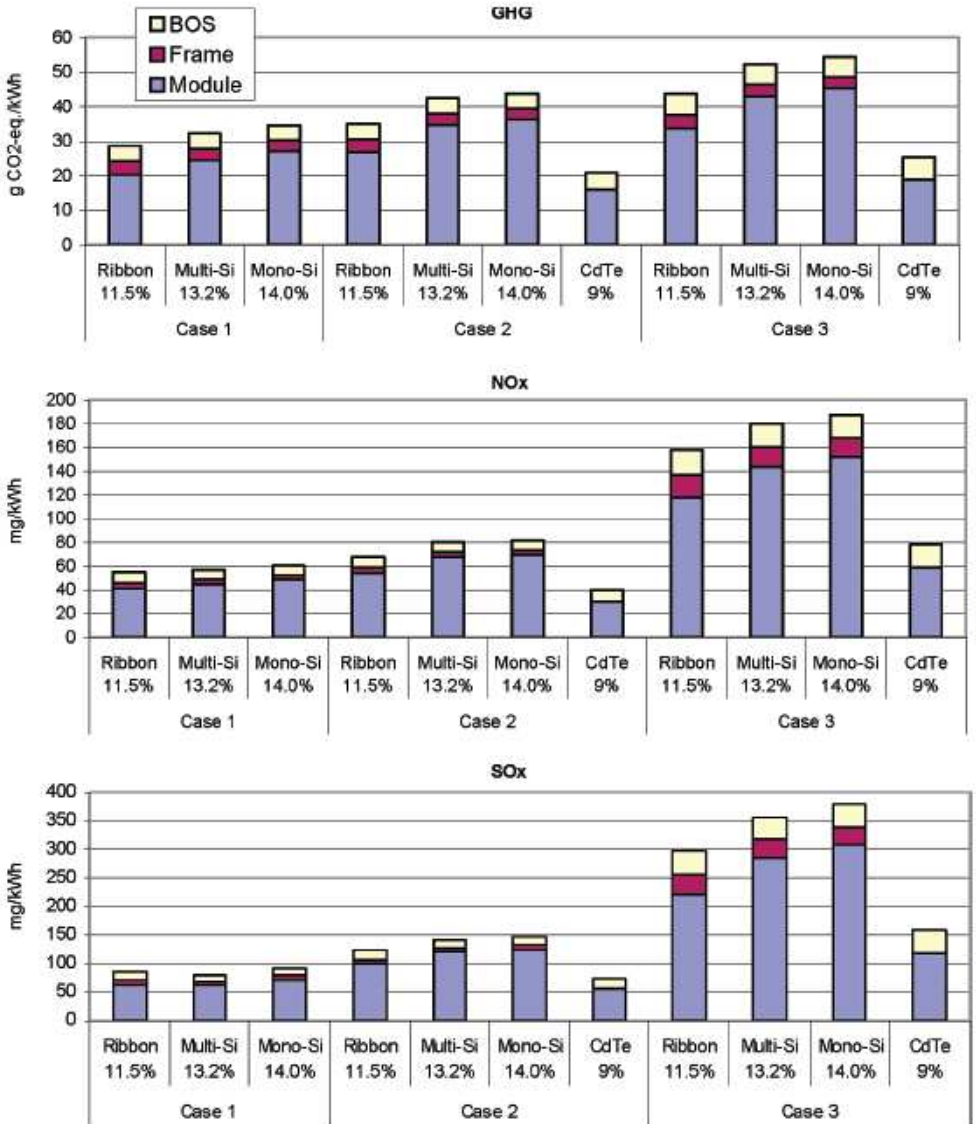


Fig 2.9: Emissioni nel ciclo di vita di vari moduli, BOS (supporti, cavi, inverter e controllo), considerando un sistema round-mounted, insolazione di 1700 kWh/m^2/anno, performance ratio di 0,8 e vita utile di 30 anni, vari casi di mix di elettricità

2.2.3 Emissioni Tossiche

Emissioni durante il processo di produzione del CIS-CIGS

Di tutte le sostanze che intervengono nel processo la maggior preoccupazione è relativa all'alta tossicità del seleniuro di idrogeno mentre le tossicità di rame, indio e selenio vengono considerate generalmente moderate.

Alcuni studi hanno considerato il caso limite in cui la rottura del modulo in piccole frazioni provochi un aumento di determinate sostanze nell'acqua raccolta dal tetto dove si suppone installato il pannello. I dati riportano concentrazioni di due ordini di grandezza per zinco e cadmio e un ordine di grandezza per il selenio inferiori ai limiti consentiti per l'acqua potabile.

Elemento	Concentrazione dell'acqua	Limiti di concentrazione per acqua potabile in Germania
Zinco	10,5 µg/l	5mg/l
Molibdeno	12,5 µg/l	
Selenio	2 µg/l	10 µg/l
Cadmio	50 ng/l	5 µg/l
Indio	150 ng/l	

Tab 2.10: concentrazione degli elementi di moduli danneggiati di CIS a confronto con le regolamentazioni tedesche

Emissioni eventuali causate dalla dismissione dei moduli a film sottile di CIS e CdTe in discarica

Per entrambe le tecnologie Steimberger ipotizza che i moduli si possano fratturare in frammenti di superficie inferiore a 1cm^2 e analizza quindi la possibilità che vengano rilasciate sostanze nel terreno sottostante.

Le ipotesi assunte sono:

- Il pannello non viene mosso dalla sua posizione per un anno
- Le sostanze che possono colare si distribuiscono nella terra fino ad una profondità di 25cm per un'area corrispondente a quella del modulo
- La densità del terreno si assume 1,2 kg/l

Dai risultati riportanti nella tabella si evince come l'aumento di concentrazione è minimo rispetto alla concentrazione naturale degli elementi nel terreno e comunque sempre minore delle concentrazioni tollerate in questo caso dalla normativa tedesca.

Elemento	Aumento di concentrazione nel terreno	Concentrazione naturale nel terreno	Concentrazione tollerabile
CIS			
Cadmio	83 $\mu g\ kg^{-1}$	0.1^{-1} $mg\ kg^{-1}$	3 $mg\ kg^{-1}$
Gallio	16 $\mu g\ kg^{-1}$	5 10-4 % (rispetto alla crosta terrestre)	10 $mg\ kg^{-1}$
Indio	20 $\mu g\ kg^{-1}$	10-45 $mg\ kg^{-1}$	-
Rame	10 $\mu g\ kg^{-1}$	1-20 $mg\ kg^{-1}$	100 $mg\ kg^{-1}$
Molibdeno	2.2 $mg\ kg^{-1}$	0.5-5 $mg\ kg^{-1}$	5 $mg\ kg^{-1}$
Selenio	0.3 $mg\ kg^{-1}$	0.1-4.3 $mg\ kg^{-1}$	10 $mg\ kg^{-1}$
Zinco	2.2 $mg\ kg^{-1}$	3-50 $mg\ kg^{-1}$	300 $mg\ kg^{-1}$
CTS			
Cadmio	240 $\mu g\ kg^{-1}$	0.1^{-1} $mg\ kg^{-1}$	3 $mg\ kg^{-1}$
Nickel	30 $\mu g\ kg^{-1}$	2-50 $mg\ kg^{-1}$	50 $mg\ kg^{-1}$
Tellurio	160 $\mu g\ kg^{-1}$	10 $\mu g\ kg^{-1}$	-

Fig 2.10: aumento di concentrazione e naturale concentrazione nel terreno di metalli dovuto al danneggiamento di moduli CIS e CdTe.

Emissioni di metalli pesanti

Analizzare questo tipo di emissioni significa considerare i rilasci diretti e indiretti (dovuti all'energia utilizzata) dei metalli pesanti (arsenico, cadmio, cromo, piombo, mercurio e rame) durante il ciclo di vita delle tecnologie analizzate.

Importante evidenziare come nel caso di CdTe le emissioni sono sia dirette che indirette mentre per quanto riguarda le tecnologie al Silicio si considerano solo quelle determinate dall'uso di specifici mix di energia.

- **Emissioni dirette del Cd:** Fthenaky considera sistemi fotovoltaici CdTe di vita utile di 30 anni, con una efficienza del 9%e sottoposti ad una insolazione media di 1800 kWh/m^2/anno. I rilasci diretti del cadmio durante le varie fasi di sintesi dei materiali sono calcolate pari a 0,015 g/GWh a cui si aggiungono 0,004 g/GWh durante la lavorazione del modulo vera e propria e eventuali rilasci accidentali stimati pari a 0,02 g/GWh.

Processo	Emissione in aria (g Cd/ton Cd totale usato nella produzione)	Allocazione (%)	mg Cd/GWh[b]
Estrazione dello Zn	2.7	0.58	0.02
Zn fusione/raffinazione	40	0.58	0.3
Cd purificazione	6	100	9.1
CdTe produzione	6	100	9.1
PV lavorazione	3	100	4.5
Fase di operatività	0.3	100	0.3
Dismissione e riciclo	0	100	0
TOTALE			23,3

Tab 2.11 Emissioni del Cd

- **Emissioni indirette di Cd per utilizzo di elettricità e combustibili:** le emissioni di Cd di elettricità si calcolano considerando che sia per i moduli cristallini che per i Thin film la domanda è coperta da un mix di energia UCTE. Inoltre si considera il contributo dei combustibili fossili durante la produzione sia per riscaldamento degli impianti di produzione dei moduli che per il trasporto. L'apporto dominante di Cd si nota essere dovuto all'utilizzo di carbone durante la produzione dell'acciaio e a quello del gas naturale per la produzione del vetro. A queste quantità si devono aggiungere quindi quelle prodotte dalle varie filiere del BOS.

Altre emissioni di metalli pesanti sono comunque schematizzate in figura. Importante da evidenziare è che le emissioni riportate sono in gran parte riconducibili a monte della produzione del modulo, ovvero associate ai generici processi industriali di lavorazione dei metalli e delle materie prime. I quattro casi sono riferiti a diversi mix di produzione di energia elettrica e differenti database, rispettivamente: Caso1, Ecoinvent database e mix utilizzato dal CrystalClear (elettricità da ciclo combinato a gas e idroelettrica per la produzione e purificazione del Si-cristallino), Caso2, Ecoinvent database per un mix medio UCTE, Caso3, Frankling database per un mix medio degli Stati Uniti, Caso 4

DEAM LCA database e mix secondo il modello eGRID del U.S.Environmental Protection Agency.

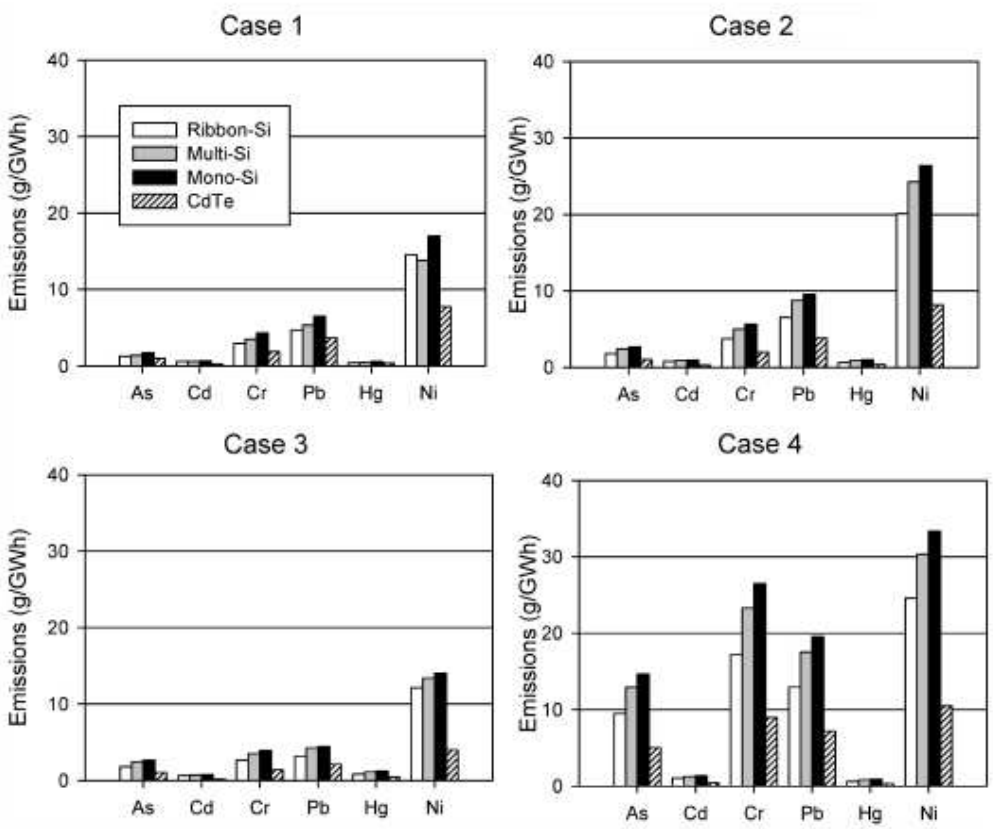


FIGURE 4. Life-cycle atmospheric heavy-metal emissions for PV systems (normalized for Southern European average insolation of 1700 kWh/m²/yr, performance ratio of 0.8, and lifetime of 30 yrs). Each PV system is assumed to include a ground-mounted BOS as described by Mason et al. (*16*). The four types of PV modules and corresponding efficiencies are ribbon-Si 11.5%, multi-crystalline Si 13.2%, monocrystalline 14%, and CdTe 9%.

Fig 2.11 Emissioni di metalli pesanti nel ciclo di vita di un sistema PV

2.2.4 Rischi per la salute e la sicurezza

Considerando i rischi per la salute direttamente connessi con le emissioni precedentemente analizzate si può focalizzare invece brevemente sui rischi risultanti dalla produzione dei moduli per quanto riguarda la sicurezza.

Silicio cristallino: Nessun rischio specifico si può attribuire alla lavorazione del silicio cristallino. L'esposizione a composti quali HF, HNO e HCl può essere fonte di rischio moderato controllabile con tradizionali procedure di sicurezza.

Si amorfo: il silano è il principale gas utilizzato nella produzione di silicio amorfo ed è una sostanza altamente infiammabile che può arrivare a autocombustione spontanea in aria con possibilità di esplosione. Moskowitz e Fthenakis propongono varie misure di controllo per l'immagazzinamento e il maneggiamento di gas pericolosi nelle strutture di produzione di Si amorfo.

Moduli di CdTe e CIS: CdTe e CIs contengono in realtà bassissime quantità di materiali tossici. Ad ogni modo esiste un rischio connesso principalmente all'eventuale sviluppo di incendi all'interno dei magazzini di stoccaggio dei moduli sia per quanto riguarda l'esposizione al cadmio che quella al selenio. Le quantità stimate al proposito si rivelano comunque inferiori ai livelli accettabili. Esiste inoltre per quanto riguarda la produzione di CIS un rischio connesso con l'uso di idrogeno di selenite nelle operazioni di deposizione del CuInSe. E' stato calcolato che esposizioni pericolose si possono generare da un rilascio accidentale di 25 kg di HSe in un'area di 40m x 3000m. ad ogni modo esistono attualmente metodi di deposizione del CIS che non prevedono l'utilizzo di HSe. Per il CdTe l'unica fase che può essere analizzata come potenzialmente pericolosa è nel caso si generi un incendio che a cui può essere esposto il pannello e in cui si possa verificare un rilascio di cadmio nell'aria.
In realtà il punto di fusione del CdTe è di 1050º, quindi molto più elevato delle temperature normalmente raggiunte negli incendi degli stabili residenziali. Nel caso di incendi in stabili industriali si è dimostrato come in realtà un minima parte del Cd (0,4%-0,6%del contenuto in Cd di un modulo) viene rilasciata in aria mentre la restante parte è catturata dal vetro fuso che si viene a generare.

2.3 Il confronto con altre forme di produzione di energia

Le tecnologie rinnovabili offrono indubbiamente l'opportunità di ridurre quegli effetti negativi ambientali che la produzione di energia convenzionale comporta. Durante il loro intero ciclo di vita, non sono però esenti dal produrre comunque alcuni impatti dovuti alla dipendenza dai sistemi tradizionali per quanto riguarda la produzione dei moduli e il reperimento delle materie prime. E' evidente però che questi impatti sono drasticamente inferiori.

Si sintetizza quindi tramite tabelle alcune analisi comparative circa il ciclo di vita e l'impatto ambientale di differenti forme di produzione di energia.

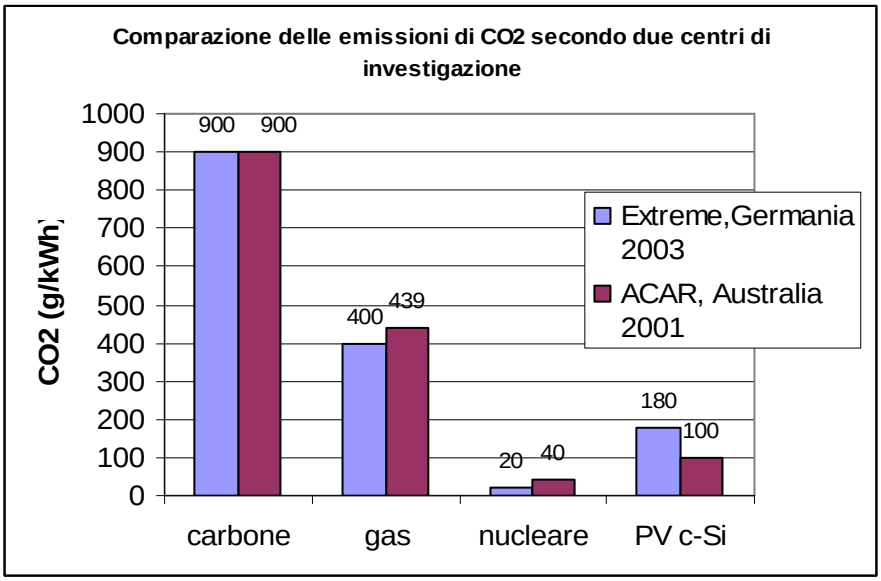


Fig 2.12 Comparazione di emissioni di CO_2

Questa prima tabella riporta i risultati di alcuni studi abbastanza pessimistici che sono stati realizzati considerando la situazione più sfavorevole di produzione di Si cristallino, ovvero senza prendere in esame le opportunità di recupero dei materiali e il miglioramento delle strategie di produzione di BOS e dell'installazione in generale.

In realtà, come si vede dalla seguente tabella, l'avanzamento e l'affinamento delle tecnologie di produzione stanno ottenendo ottimi risultati tanto che la produzione

di gas serra della lavorazione del film sottile generico è sempre più vicina a quella del nucleare.

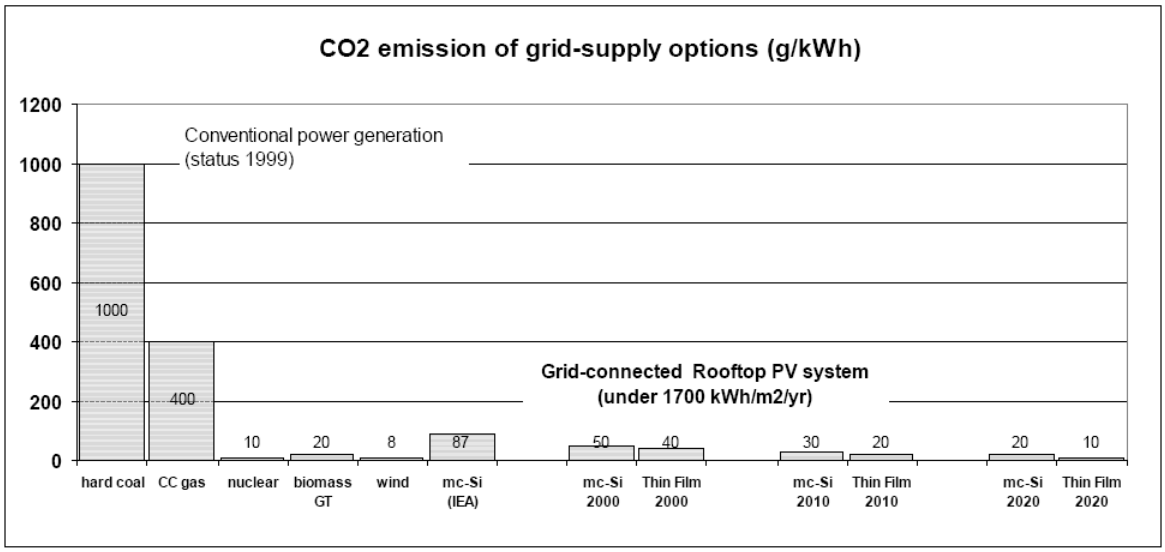


Fig 2.13 Comparazione di emissioni di CO_2

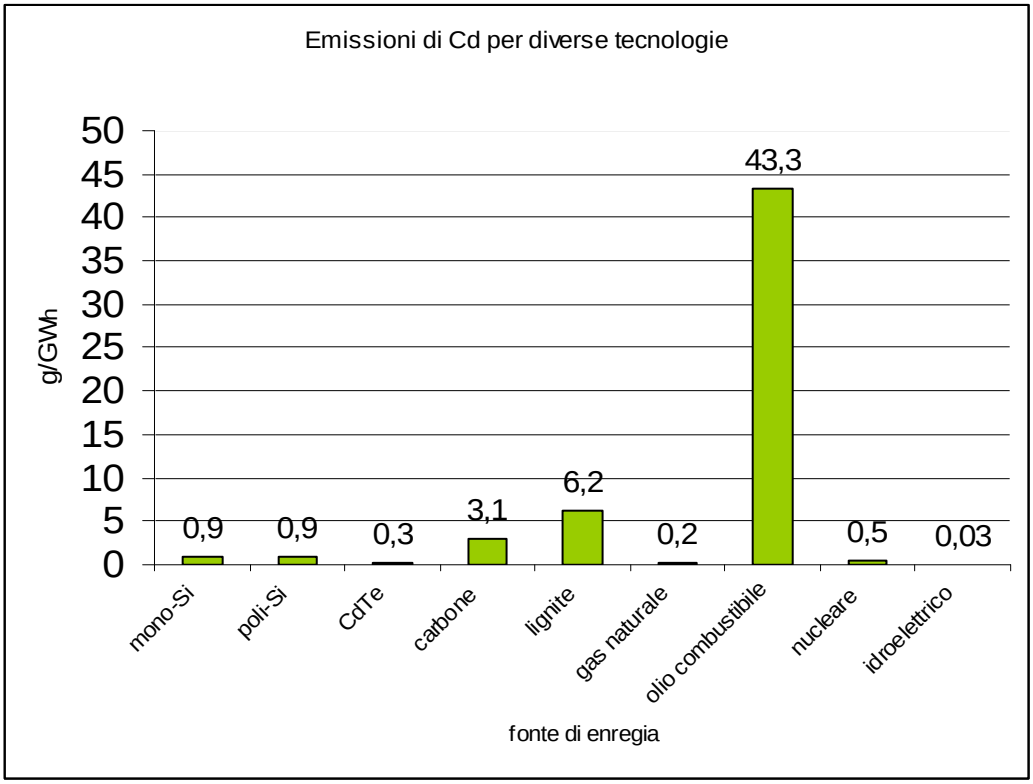


Fig 2.14 Comparazione di emissioni di Cd

Anche per quanto riguarda il rilascio di Cd si nota come, essendo per lo più derivato da meccanismi indiretti che non diretti (vedi 2.2.3) le emissioni, anche nel caso del CdTe, sono estremamente basse.

Altri dati più generali sono riportati nei grafici sottostanti:

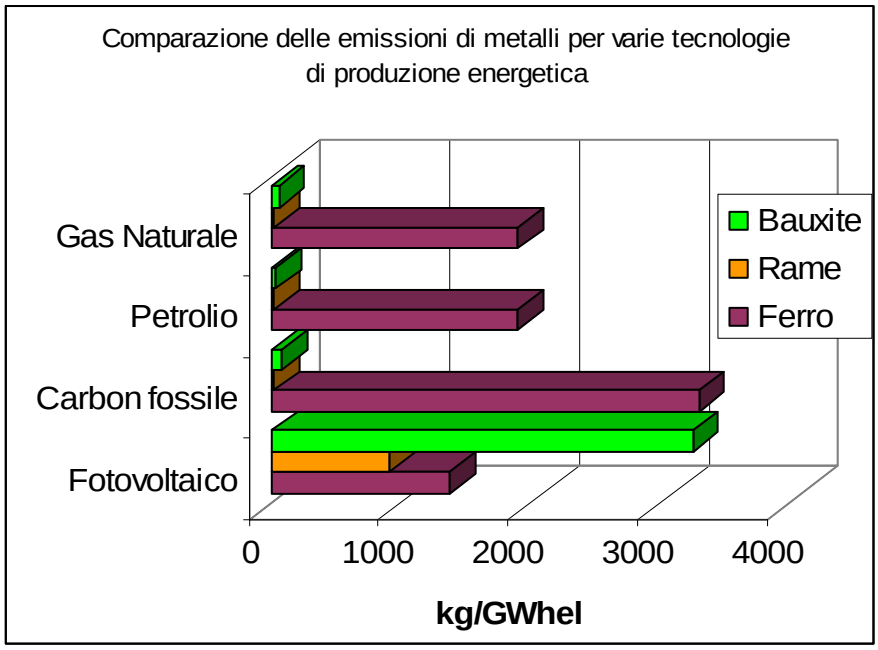


Fig 2.15: Comparazione di emissioni di metalli

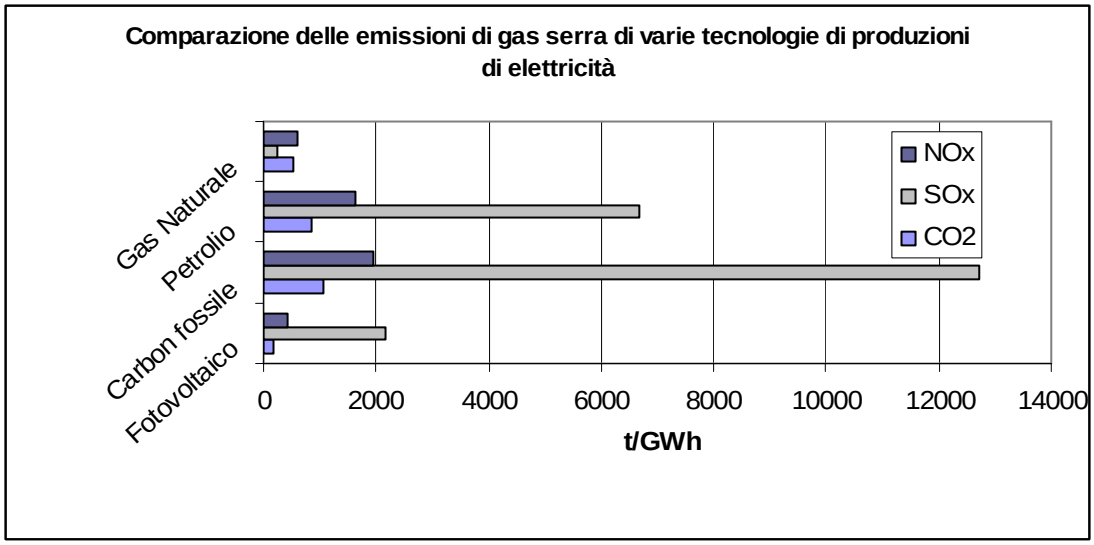


Fig 2.16: Comparazione di emissioni dai gas serra

2.4 Alcune prime conclusioni

Analizzando il ciclo di vita delle varie tecnologie fotovoltaiche si possono evidenziare e marcare nel contesto di mercato attuale dei punti critici:

Per quanto riguarda il silicio cristallino si evidenziano alcuni argomenti chiave.

- l'energia consumata nei processi di purificazione e cristallizzazione
- la carenza del silicio per motivi competitivi nel mercato dell'elettronica
- l'utilizzo di oro
- la necessità quindi di tecnologie del riciclo dei moduli

Per il silicio amorfo si possono sottolineare:

- i rischi connessi con l'utilizzo del silano
- l'energia consumata nella produzione

Per le altre tecnologie a film sottile (CdTe e CIS-CIGS):

- i rilasci accidentali di sostanze tossiche in atmosfera
- l'energia consumata durante la produzione
- la produzione di rifiuti potenzialmente tossici
- l'accessibilità dei materiali

Infine per quanto riguarda i BOS si evidenziano:

- la necessità di materiali quali l'alluminio, energeticamente dispendioso, per le cornici e le strutture di supporto
- la vita utile degli inverter
- la necessità del rame

Sul piano più generale quindi è necessario sottolineare come l'impatto principale dei pannelli fotovoltaici sia da attribuirsi al sistema di approvvigionamento dell'energia per la lavorazione che rimane convenzionale con i conseguenti effetti sull'ambiente.

Inoltre anche da un punto di vista strettamente economico rimane da un lato l'approvvigionamento delle materie prime e dall'altro lo smaltimento dei rifiuti generati e intesi come prodotti nell'intero arco di vita utile ovvero anche la dismissione a fine vita).

Studiare la possibilità e la convenienza di tecniche di riciclo dei moduli e recupero dei materiali è quindi uno strumento utile da un punto di vista energetico, economico, ambientale e quindi etico.

Si tratta di individuare delle strategie che rendano il mercato del fotovoltaico un mercato sostenibile (e competitivo) non solo a livello di prodotto ma anche di produzione.

Capitolo 3

Gli aspetti legislativi e le conseguenti iniziative nel contesto europeo

Introduzione

La diffusione su vasta scala di sistemi di produzione di energia fotovoltaica è ormai un obiettivo che si va consolidando sia a livello europeo sia in ambito nazionale e locale. Lo sviluppo del fotovoltaico diventa quindi un settore emergente a livello di investimenti ecologicamente sostenibili che le varie amministrazioni devono favorire e supportare con le adeguate normative.

Un punto ancora non chiaro però in tema di generazione di energia solare, che si evidenzia in una corretta analisi del ciclo di vita, è proprio a livello normativo la gestione dei rifiuti derivati dalla futura dismissione dei parchi fotovoltaici o delle installazioni autonome. Questo vuoto normativo è sicuramente derivato dalla relativa novità di questo tipo di installazioni che offrono una vita media di 25-30 anni e che nei casi più antichi risalgono a non più di 25 anni fa.

Ma se l'espansione del solare è in aumento e gli scenari futuri adeguatamente studiati ne danno conferma, grazie anche ad attente politiche energetiche e sovvenzioni, il problema dei rifiuti generati non può essere rimandato. Perché "si chiuda il ciclo" ovvero affinché il fotovoltaico diventi realmente un'alternativa valida e dimostri la sua effettiva sostenibilità è necessario che la produzione di rifiuti come in qualsiasi altro settore industriale sia correttamente gestito.Le alternative possibili, dal recupero dei materiali del pannello, alle proposte di recupero dei metalli per evitare l'iper sfruttamento delle risorse minerarie primarie, devono essere già da ora correttamente analizzate e regolamentate da specifiche norme.

Il problema del rifiuto è teoricamente un problema che non si presenterà in forma massiccia se non tra dieci anni. Ma in una corretta gestione degli impianti è evidente la necessità di pianificare possibili soluzioni sin dal progetto iniziale dell'impianto stesso, onde evitare il trasformarsi della dismissione dei pannelli in un evento di "emergenza".

Basti pensare che secondo gli studi di OECOPOL nella sola Germania, se nel 2002 i rifiuti collegati a questa tecnologia ammontavano a 290 t approssimativamente, per il 2010 sono previste 1,110 t e nel 2040, quando la quasi totalità dei nuovi impianti arriverà a fine vita, si calcolano circa 33.500 t.

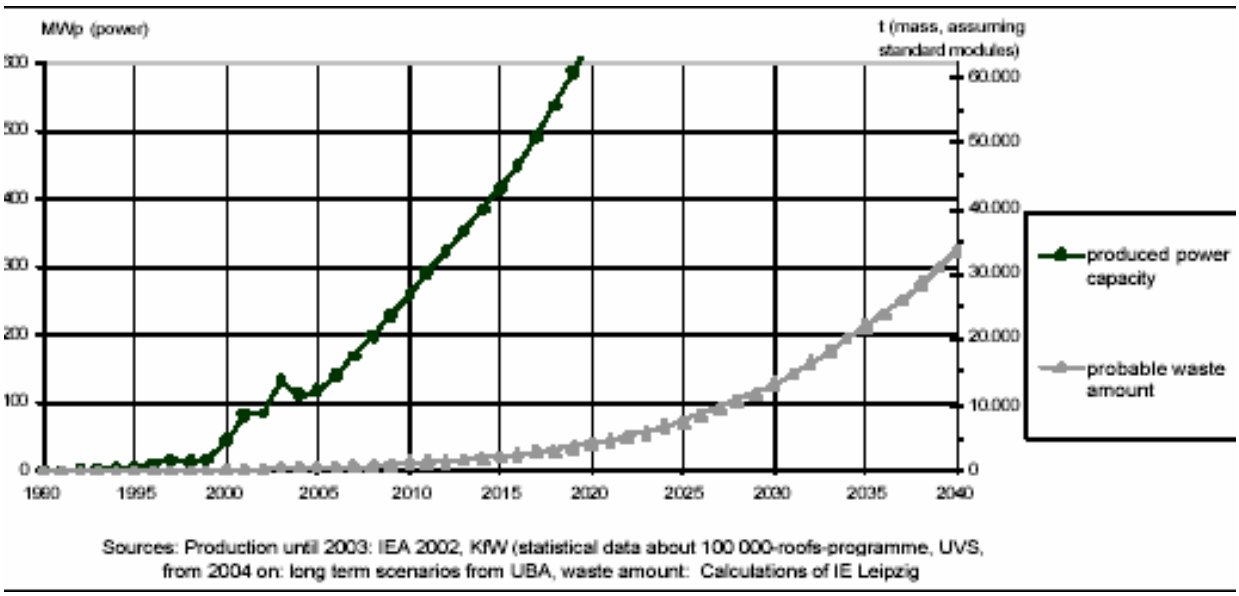


Fig 3.1: Andamento previsto della potenza PV prodotta e dei relativi rifiuti dal 1995 e il 2040

Tasso di crescita del mercato PV **Fonte: AIE, Agenzia Internazionale dell'Energia**		**Rifiuti generati (t)**	
2007-2010	16%	2002	290
2011-2020	13%	2010	1100
2021-2030	10%	2040	33500

Le imprese dovranno quindi già da adesso sviluppare strategie di corto medio e lungo periodo affinché l'energia solare sia sostenibile a tutti gli effetti, anche nell'ambito della produzione dei rifiuti e le legislazioni dovranno di conseguenza fornire gli strumenti adatti affinché questo sia possibile.

Purtroppo in Europa non esiste una vera e propria normativa riguardante la dismissione, gli eventuali processi, le responsabilità nella gestione dell'end-of-life del fotovoltaico. Quello che esiste sono alcuni progetti comunitari al riguardo e alcune norme generiche che possono essere applicate anche a questo settore.

La Direttiva Europea 2002/96/EC sui rifiuti derivati da apparecchi elettrici e elettronici (WEEE) e la 2002/95/EC riguardante le restrizioni nell'uso di alcune sostanze tossiche nelle suddette apparecchiature (ROHS) possono essere correttamente applicate dai vari governi europei anche per quanto riguarda l'impatto delle industrie del fotovoltaico. Non solo è importante una corretta classificazione dei moduli fotovoltaici come rifiuto, ma anche il concetto stesso di sostenibilità nel suo insieme di questo tipo di tecnologia deve essere considerato.

I moduli fotovoltaici sono attualmente non specificatamente nominati dalle direttive precedentemente indicate. Ma la direttiva comune Europea riguardante genericamente le politiche sui rifiuti afferma che i produttori devono farsi carico della raccolta e dell'eventuale trattamento del loro prodotto una volta arrivato a fine vita. Evidentemente inoltre una volta che i moduli fotovoltaici entreranno all'interno del regolamento ROHS, si imporrà il problema di quei pannelli contenenti piombo o cadmio, che non potranno essere considerati rifiuti comuni e quindi smaltiti in normali discariche. In quest'ottica si dovranno quindi sviluppare tecnologie di recupero, riciclo e design atto ad una facile separazione e riparazione o riutilizzo delle varie componenti.

Il processo di manifattura dei moduli sarà attraversato inoltre da una serie di altre normative quali REACH (Registrazione, valutazione, Autorizzazione e Restrizione di componenti Chimici), F-gases (regolamentazione di specifici gas serra al fluoro) e EuP (requisiti di eco-design basati sulla riduzione del consumo di energia dei prodotti).

Linea politica	6°Programma di Azione Ambientale: Decisione n°1600/2002/EC Integrated Product Policy: COM(2003) 302 Prevenzione e riciclo dei rifiuti
Sostanze	REACH: COM(2003)644 F-gases : COM(2003)492 Sostanze causa buco dell'ozono: normative (EC) n°2037/2000 ROHS: direttiva 2002/95/EC
Prodotti	EuP: COM(2003) 453 eco-design del consumo di energia del prodotto
Rifiuti	Rifiuti: direttiva 757442/EEC Rifiuti Tossici: direttiva 91/689/EEC Dismissione in discarica dei rifiuti: direttiva 1999/31/EC WEEE: direttiva 2002/96/EC ROHS: direttiva 2002/95/EC

Tab 3.1: Alcune direttive europee su categorie che attraversano la produzione di pannelli PV

Classificazione dei rifiuti (Codici)		
16 non specificati	**17** costruzioni, rifiuti da demolizione	**20** rifiuti a competenza comunale
160214rifiuti elettronici 160213rifiuti elettronici tossici	170202 vetro 170202vetro contaminato	200102 vetro 200135 rifiuti elettronici tossici 200136apparecchiature elettroniche 200399 altri non specificati

Tab 3.2: Categorie competenti nel trattamento del rifiuto PV

Le nuove direttive tendono infatti alla riduzione massima possibile di rifiuti, al riciclo dell'eco-design per favorire bassi valori di energy pay back time e di utilizzo di risorse primarie.

L'analisi del ciclo di vita e l'eco-design diventeranno sempre più parte fondamentale delle politiche in generale sui prodotti europei e sui rifiuti conseguenti e conseguentemente, nello specifico, nell'impatto delle industrie del fotovoltaico.

Il “Design-for-recycling” deve essere incoraggiato per permettere un disassemblaggio facile ed economico, tanto quanto la possibilità di un ciclo di produzione chiuso, garantito da meccanismi di take back da parte delle imprese stesse.

3.1 Fotovoltaico e WEEE

La Direttiva Europea (e il conseguente decreto italiano RAEE 151/2005) su rifiuti di apparecchi elettrici ed elettronici (WEEE) stabilisce dal 13 agosto 2005 che i produttori debbano provvedere e quindi prevedere nel proprio bilancio, alla raccolta, trattamento, recupero e ripercussione ambientale della dismissione dei WEEE. A seconda della categoria del prodotto, la percentuale minima di recupero richiesta varia in un range del 70-80% in peso mentre per quanto riguarda il riciclo le percentuali sono comprese tra 50 e 75% sempre in peso. Per recupero si intende a seconda dei casi riciclo, riuso e /o uso come combustibile.

Attualmente i prodotti fotovoltaici, intesi come pannelli solari, non sono specificatamente inclusi nella direttiva WEEE ma vi è la possibilità di annetterli e ritenerli compresi nell’Annesso1B (WEEE art.13).

E’ quindi potenzialmente possibile includere i pannelli PV in forma esplicita all’interno della normativa specifica con lo scopo di limitare il flusso crescente previsto per questi rifiuti. E’ previsto inoltre dal regolamento che prima di rettificare il suddetto annesso la Commissione incaricata debba consultare la categoria di produttori a cui si riferisce l’integrazione.

Non risulta invece chiaro se gli inverter siano inclusi o includibili nel WEEE e risulta quindi necessaria una chiarificazione.

Per i pannelli fotovoltaici, per come è posta ora la normativa, è comunque possibile riferirsi al WEEE solo per quanto riguarda la raccolta e il riutilizzo del vetro di incapsulamento e della cornice di alluminio; in altre parole non si incoraggia, almeno per ora, processi che restituiscano valore ai wafer silicei (o comunque in generale tutte le tecnologie già citate) in dismissione.

In realtà il calcolo e il conseguimento di una certa percentuale di recupero del prodotto usato nella direttiva WEEE è un ottimo strumento per il raggiungimento di alcuni obiettivi ambientali quali la “raccolta differenziata” e “il riciclo” e può essere utilizzato indirettamente per i pannelli fotovoltaici, indipendentemente

dalla categoria a cui sono allocati, semplicemente facendo riferimento alle singole componenti e alla pratica generalizzata di recupero dei metalli e del vetro.

Le industrie di PV hanno già iniziato alcune attività per promuovere la raccolta e il riciclo di componenti fotovoltaiche come vedremo in forma dettagliata successivamente. Materiali di valore quali il silicio, l'alluminio e il vetro di incapsulamento vengono recuperati tramite processi fisici e chimici ad oggi principalmente sviluppati in Germania, Giappone e Stati Uniti. Il progetto EU SENSE sta inoltre investigando sul riciclo di silicio amorfo e moduli CIGS e CdTe.

Un'altro importante elemento della politica ambientale europea è la Extended Producer Responsibility ovvero la responsabilità che il produttore deve assumersi del prodotto fino alla conclusione dell'intero ciclo di vita del prodotto.

Fig 3.2:Il ciclo della responsabilità del produttore

Rispetto a questo alcune imprese già oggi predispongono un modulo EOL (End Of Life) per il recupero a carico dell'azienda stessa dei pannelli non pi utilizzabili.

Guardando al futuro quindi anche il design deve essere atto ad una ottimizzazione della gestione dell'End Of Life dei moduli, anche se questo attualmente è scarsamente sviluppato a causa dei limiti economici che presuppone. Un es speciali di aggancio della cornice che permettano un facile smontaggio a fine vita.

Per facilitare il recupero delle celle e risparmiare quindi la fase della combustione, sono stati fatti tentativi di aggiungere uno strato di un polimero a bassa aderenza tra la cella e il laminato che trova però un grosso limite applicativo in termini di efficienza del pannello stesso. Un'altra possibilità è sostituire l'EVA con un polimero alternativo quali le resine olefine termoplastiche

3.2 Fotovoltaico e ROHS

La direttiva ROHS è applicabile alle apparecchiature elettriche ed elettroniche che ricadono nelle categorie 1-7 e 10 della WEEE. Per questo motivo è esclusa la categoria 9 “Equipaggiamenti di controllo e monitoraggio”, ovvero gli inverter, che rimangono al momento esclusi.

La direttiva, nell’articolo 4, stabilisce che a partire dal Luglio 2006 le apparecchiature elettriche ed elettroniche messe in commercio nei mercati europei non devono contenere: piombo, mercurio, cadmio, cromo esavalente, polibrominato difenile (PBB) e polibrominato difetnil-etere (PBDE).

Le eccezioni a questo articolo come per esempio il piombo contenuto nel vetro dei componenti elettronici, sono elencate all’interno dell’Annesso Esclusi.

Inoltre una prima stesura dell’emendamento dell’articolo 5 della direttiva propone:

"Un massimo valore di concentrazione tollerato dello 0,1% in peso in materiali omogenei per quanto riguarda il piombo, il mercurio, il PBB e il PBDE e dello 0,01% per il cadmio. Materiali omogenei si intendano unità non divisibili meccanicamente in singoli materiali.”.

Inoltre si definiscono alcuni termini quali:

Il termine “omogeneo” è inteso come composizione uniforme in ogni suo punto.

Il termine” divisibili meccanicamente” significa che i materiali possano, in linea di principio, essere separati con un’azione meccanica quali processi di taglio, schiacciamento, abrasione, macinatura, spremitura.

Attualmente i sistemi fotovoltaici possono contenere:

- piombo di saldatura nelle interconnessioni tra celle
- piombo nella parte vetrosa della pasta di metallizzazione
- piombo nel vetro di incapsulamento
- piombo negli inverter e in altre componenti del BOS
- cadmio nelle celle solari CdTe e CIS con strato finestra di CdS
- ritardanti di fiamma contenenti composti del bromo nel contenitore di plastica nelle connessioni e degli inverter.

3.2.1 Piombo

Il piombo può danneggiare sia i sistemi nervosi centrali che periferici degli esseri umani con effetti anche sul sistema endocrino, cardiovascolare ed i reni. Il piombo si accumula nell'ambiente ed ha alti

effetti tossici acuti e cronici sulle piante, sugli animali e sui microrganismi.

In applicazione della direttiva 67/548/EEC circa la classificazione e l'identificare delle sostanze pericolose, emendamento 13, i residui di piombo sono classificati:

- R20/22 nocivo da inalazione e se ingoiato,
- R33 pericoloso da effetti cumulativi.

L'importanza relativa ogni singola fonte di esposizione è difficile da prevedere e può variare con la posizione geografica, il clima e la geochimica locale.

I residui da elettronica costituiscono il 40% di piombo trovato in materiali in discarica.

La preoccupazione principale rispetto alla presenza di piombo in discarica è la capacità di questo composto di contaminare per lisciviazione eventuali accumuli di acqua potabile.

Per interconnettere le celle solari si utilizza normalmente rame con un layer di leghe per saldatura. Tradizionalmente la lega è costituita da Sn e Pb con una temperatura di mescolamento di 183°. Questo composto contiene quindi una percentuale di Pb al di sopra del valore massimo stabilito dal ROHS. Esistono però nel mercato paste Pb free che hanno però lo svantaggio di avere alte temperature di mescolamento.

Alcune compagnie utilizzano comunque già leghe senza piombo o con una percentuale inferiore a quella stabilita dalla direttiva. Nel processo di metallizzazione vengono usati argento o alluminio, applicati attraverso la stampa di una colla sulla cella solare e successiva cottura. Per facilitare il processo viene utilizzata una pasta di vetro contenente piombo. Le colle tradizionali contengono circa 3.4% in peso di piombo, mentre la colla DuPont PV145 contengono ne contengono percentuali di 1-5%. A causa della perdita dei prodotti organici durante il processo di infornamento il contenuto di piombo della colla tende ad aumentare. La colla tradizionale di metallizzazione ha quindi un contenuto in piombo che, nel prodotto finale, supera il limite di ROHS. La colla senza piombo è disponibile attualmente per la metallizzazione del dorso, ma non ancora per la facciata frontale.

Il vetro di incapsulamento delle celle solari può anch'esso contenere piombo ma questo caso non è previsto dal ROHS. Inoltre il tipo di vetro usato per i moduli PV è relativamente puro perché generalmente il contenuto de ferro è basso. Il piombo non è aggiunto intenzionalmente, ma possono essere presenti delle tracce in genere dell'ordine di 0-10 di ppmg (= 0-0.001% in peso) come analizzato in tre vetri solari differenti prodotti nel 2004. Alla fine il contenuto del metallo nel vetro dipende soprattutto dalla purezza delle fonti naturali del materiale di base. Così il contenuto di piombo nel vetro solare attuale è sotto i limiti previsti regolatori.

3.2.2 Cadmio

I residui del cadmio sono classificati come tossici con un rischio possibile di effetti irreversibili sulla salute umana. Il cadmio ed i residui del cadmio si accumulano nel corpo umano, in particolare nei reni che nel tempo possono evidenziare danni irreversibili. Il cadmio è adsorbito tramite respirazione ma può anche essere assimilato come alimento. Infatti, a causa del periodo radioattivo lungo (30 anni), il cadmio può essere accumulato facilmente fino a raggiungere le quantità limite che causano i sintomi di avvelenamento. Con una esposizione prolungata può causare il cancro.

Il cadmio mostra un pericolo dovuto agli effetti cumulativi nell'ambiente.

In applicazione della direttiva 67/548/EEC è classificato:

- R23/25 tossico da inalazione e se ingoiato.
- R33 pericoloso per effetti cumulativi.

Attualmente il decreto 91/338/EEC dell'UE non proibisce l'uso di cadmio contenuto nei moduli PV, perché nei CIS e CdTe il cadmio è non metallico.

Comunque nel caso di tecnologia CdTe si vede necessaria una esenzione nella ROHS, poiché il cadmio è presente in alcuni componenti di base ma la direttiva prevede la possibilità di esenzioni quando è effetto probabile che l'eliminazione o la sostituzione del cadmio causa un impatto ambientale maggiore.

3.2.5 Ritardanti di fiamma a base di brominati

I ritardanti di fiamma bromurati sono progettati regolarmente nei prodotti elettronici per garantire la protezione rispetto l'infiammabilità. La presenza di questo composti è principalmente in quattro applicazioni: bordi stampati del circuito, componenti quali i connettori, coperture della plastica e cavi.

Uno degli obiettivi principali della WEEE attualmente è eliminare questi componenti o aumentarne la possibilità di riciclaggio. Uno degli impedimenti principali al riciclaggio di questa frazione è il rischio di generazione di furano e di diossina da determinati bromurati durante il riciclaggio della plastica corrispondente.

Si ritiene sufficientemente valida la tesi che il PBB non è più prodotto dal 2000.

Un'altra direttiva UE (2003/11/EC) ha vietato i penta-BDE dei ritardanti ed i octa-BDE in tutti i prodotti che sono introdotti nel mercato UE dal 2004.

L'esenzione dalla direttiva di ROHS dei deca-BDE non è stata ancora chiarita.

3.3 Fotovoltaico e REACH

REACH è una proposta di registro,valutazione, autorizzazione e limitazione dei prodotti chimici che si propone di facilitare la regolamentazione UE attraverso la sostituzione di 40 parti di legislazione attuali e nella generazione di un sistema unico per tutti i prodotti chimici.

Per le sostanze che già sono state prodotte o che già sono state introdotte sul mercato della Comunità negli ultimi 15 anni ultimi, è stabilita una serie di scadenze per la registrazione. La scadenza per il registro delle sostanze CMR (cancerogeno, mutageno e tossico alla riproduzione), come piombo e cadmio, è di 3 anni dopo la data dell'entrata in vigore

Le sostanze di CMR sono sostanze a pericolosità molto alta e richiedono l'autorizzazione per il loro uso ed la loro immissione sul mercato. I candidati dovranno dimostrare che i rischi connessi con l'uso sono adeguatamente controllati. Se i benefici socio-economici superano i rischi in peso e se non ci sono sostanze o tecnologie adatte sostitutive di alternativa, può anche essere assegnata un'autorizzazione.

I rischi dall'uso di sostanze tossiche nei moduli di PV sono limitati a causa del loro incapsulamento fra vetro e/o plastica. Ciò implica che ci sia una scarsissima

probabilità di rilascio di tali materiali tossici durante l'esercizio normale del sistema di PV. Per moduli di CdTe a vetro singolo, tuttavia, i rischi sono probabilmente più alti.

3.4 Gas fluorati e PV

L'indirizzamento proposto dei F-gas è una regolazione su determinati gas serra fluorati.

L'obiettivo è dare un contributo significativo rispetto al protocollo di Kyoto.

I gas fluorati possono essere usati nella produzione di PV per la pulizia delle lastre di silicio nel reattore.

3.5 EuP: Energy Using Products

EuP è una proposta per l'elaborazione di una direttiva che stabilisca e regolamenti i requisiti dell'eco-design dei prodotti che usano o producono energia.

Un sistema fotovoltaico in linea di principio rientra quindi nella definizione di EuP. L'applicazione di eco-design è naturalmente un buon metodo per aumentare il profilo ambientale del fotovoltaico, per preservare le risorse naturali, evitare lo spreco ed evitare il danneggiamento dell'ambiente.

3.6 Azioni possibili a livello europeo

Si è evidenziato come la prima azione necessaria a livello europeo in campo fotovoltaico è l'accertamento dell'effettiva sostenibilità delle filiere di produzione, che possa fornire le ragioni non solo nell'offrire un'immagine "ecologica" del processo ma anche per favorire gli incentivi governativi. Grazie al grande progresso nella fabbricazione in serie l'uso specifico di energia e delle risorse hanno potuto essere ridotti significativamente. Questi risultati potranno essere velocemente diffusi per usare i dati aggiornati e recenti nel controllo delle decisioni degli organismi competenti in materia energetica. Durante i prossimi anni il fotovoltaico deve essere in grado di usufruire quindi di fondi monetari specifici per le industrie "verdi".

Se ad oggi i moduli sono considerati come spreco elettronico è necessario prevedere correttamente e chiaramente la loro inclusione nella direttiva. È necessario inoltre fin da ora accertare le responsabilità del produttore su base volontaria e verificare che avvengano i dovuti trattamenti dei residui.

Le aziende di PV devono quindi essere preparate nel presentare le informazioni circa i propri programmi di sicurezza e rispetto dell'ambiente anche e soprattutto nei riguardi della gestione dell'end-of-life del proprio prodotto.

Un principio moderno nella legislazione ambientale è infatti la responsabilità del produttore che quindi sarà agevolato nel momento in cui viene pianificata in origine anche la fase di smaltimento dei pannelli fabbricati.

Nel lungo periodo quindi è auspicabile una riduzione significativa della quantità di pannelli dismessa direttamente in discarica, attraverso azioni mirate che riducano lo spreco e favoriscano il riutilizzo ed il riciclo che inizino dalla progettazione stessa del prodotto.

Si ipotizza che in pochi anni l'industria del fotovoltaico sia sufficientemente estesa da provocare un numero considerevole di tonnellate di residui da dismettere. E' perciò necessario che fin da ora si attuino decisioni strategiche su tutta la filiera del prodotto.

Considerando una legislazione non del tutto chiara sulle implicazioni del fotovoltaico nella gestione dei rifiuti, molte aziende europee registrano tuttavia delle incertezze in merito alle procedure applicabili corrette soprattutto per quanto riguarda:

• codici dei rifiuti

• soluzioni di riciclaggio possibili,

• possibilità di dismissioni in discarica (categorie dell'emissione di metalli pesanti dei moduli di PV e conseguente loro classificazione per la selezione dei luoghi adeguati alla discarica),

• necessità di pre-trattamento.

Parecchie soluzioni di riciclaggio sono in fase di ricerca.

Un esempio sono le ricerche del gruppo di lavoro EU-project Crystal Clear che esamina la riciclabilità di nuovi prodotti e materiali

Quasi tutte le tipologie di moduli in commercio possono essere generalmente separati, e i moduli

basati su composti semiconduttori smantellati secondo alcune procedure descritte nei successivi capitoli.

3.7 Il sistema volontario di Take Back

3.7.1 Il background legislativo

Il contenuto delle sostanze pericolose elencate negli annessi delle direttive WEEE e ROHS dominerà i costi dell'accumulazione, trattamento residuo, riciclo e controllo.

Per questo motivo l'industria del fotovoltaico insieme ad associazioni, autorità europee e nazionali e comitati tecnici si sono riuniti in gruppi di lavoro per regolamentare le necessità legislative attuali e future di questa tecnologia.

Una delle proposte fortemente sostenuta è stata quella del sistema volontario di Take Back (PV-TBS).

Nel programma di azione ambientale dell'UE è infatti precisato che i costi del trattamento finale dei prodotti a fine vita è a carico di produttori e fornitori e quindi una valida alternativa allo smaltimento è l'istituzione di un sistema volontario di take back in collaborazione con le autorità competenti.

Il sistema sarà organizzato tramite contratti fra i fornitori, commercianti e le aziende. Il controllo dovrà essere esterno e l'iniziativa finanziata con fondi monetari comuni delle aziende stesse.

Un cambiamento nella legislazione è stato quindi individuato come essenziale per favorire processi non troppo economici ma in grado di effettuare un recupero efficace di molti composti piuttosto che processi tradizionali che sono in grado di recuperare solo frazione impure di alcuni metalli.

3.7.2 La situazione attuale

La maggior parte dei danneggiamenti di moduli è causata nella fase di installazione, trasporto e altri malfunzionamenti che vengono coperti da una garanzia normalmente pari a 25 anni.

Perdite di produzione	0.20 %
Danneggiamenti nel trasporto e nel montaggio	0.50 %
Danneggiamenti possibili in 2 anni	0.80 %
Moduli totali danneggiati	1.50 %
Danneggiamenti all'istallazione totale	0.30 %

Tab 3.3: Percentuali di danneggiameto

Grazie a questo gli utenti ma anche i rivenditori e le aziende di installazione hanno la garanzia che in caso di malfunzionamento l'impresa produttrice si incarica del ricambio dei pezzi difettosi. La disinstallazione dei moduli viene fatta con la dovuta precauzione per evitare ulteriori danni che potrebbero ridurre il valore di riciclaggio del modulo. I disinstallatori attualmente però sono interessati più a recuperare i metalli dalla struttura di sostegno e tendono quindi a trascurare gli aspetti connessi con la possibilità di trattare il residuo e riciclarlo. I moduli completamente distrutti sono quindi depositati direttamente in discarica con relativi costi di dismissione mentre le componenti di metallo vengono vendute sui mercati di metallo secondario.

3.7.3 L'organizzazione del sistema di take back

Questa alternativa può essere facilmente organizzata pianificando un sistema di trasporto contrario verso distributori, fornitori ed infine luoghi di riciclaggio. Per i nodi commerciali più grandi può essere organizzato facilmente un centro di raccolta con relativa minimizzazione dei costi.

I costi caricati ai fornitori saranno moderati in quanto un efficiente riciclaggio può essere compensato dalla rivendita dei wafer, del silicio, del vetro, dell'alluminio. I costi sono dominati quindi dalla disinstallazione ed è possibile abbassarli a 0.02 - 0.40 EUR/Wp, nel caso dei costi del rifiuto.

3.7.4 La fondazione di un sistema comune di PV Take back (PV-TBS)

Il sistema organizza l'accumulazione, riparazione, riutilizzazione, riciclaggio o l'eliminazione dei prodotti fotovoltaici compresi moduli di qualunque tipologia, inverter, cornice di metallo.

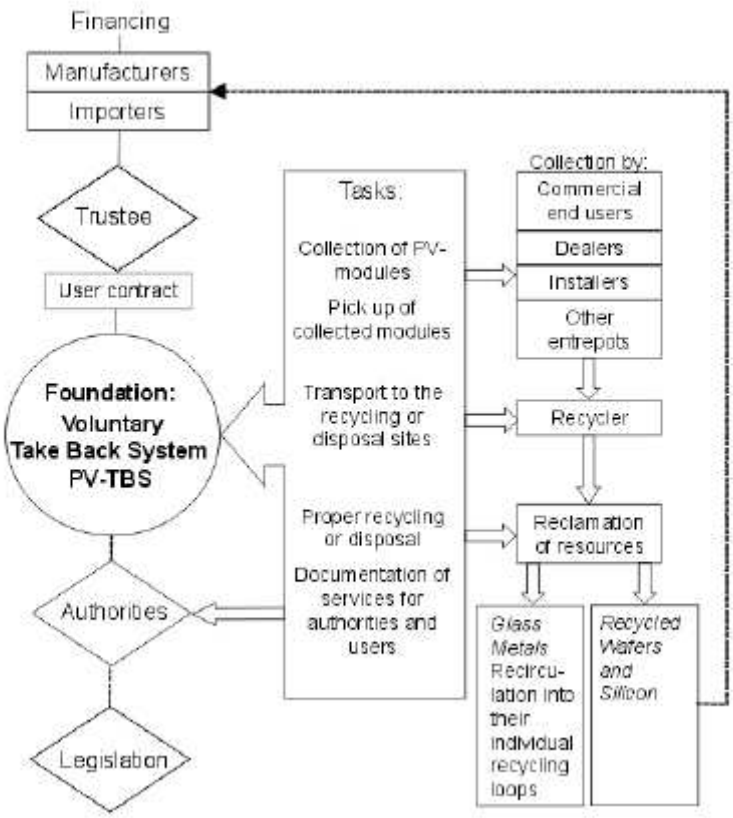


Fig 3.3 Schema riassuntivo dell'organizzazione di un sistema di raccolta indietro volontario

Gli obblighi prescritti sono distribuiti fra 3 gruppi di persone. Il primo gruppo consiste negli utilizzatori finali che devono restituire i moduli non più operativi ai rivenditori o ad un centro ecologico di raccolta. Questi ulteriori due gruppi sono obbligati ad accettare i prodotti restituiti gratis. Gli utilizzatori finali commerciali, inoltre, hanno la possibilità di coordinare tra loro i punti dell'accumulazione mentre i produttori e gli importatori di prodotti PV, a loro volta, sono costretti a prendere indietro questi prodotti dai rivenditori, dai servizi pubblici di eliminazione rifiuti e dagli utenti commerciali facendosi carico del trattamento e della dismissione.

Questo obbligo è delegato alla PV-TBS come fornitore di servizio per l'accumulazione ed il riciclaggio dei prodotti PV.

Per utenti del servizio suddetto sono da intendere:

- Qualsiasi produttore e importatore di prodotti PV
- Qualsiasi compagnia che importa prodotti PV o sue componenti
- Qualsiasi impresa di imballaggi connessa con il mercato del PV

Gli obblighi generali dell'utente del servizio sono:

- il pagamento della tassa all'amministrazione per i prodotti PV che ha immesso nel sistema;
- rendere accessibili ai consumatori dati e informazioni sul riciclo e sui problemi di sicurezza ambientale connessi

PV-TBS come organizzazione senza scopo di lucro deve annualmente provvedere a rilevare i relativi servizi ed i dispendi corrispondenti. Deve inoltre garantire ai propri utenti:

- il take back dei prodotti raccolti di PV,
- la fascicolazione delle procedure di riciclaggio o eliminazione dei prodotti nei vari sistemi,nella misura in cui è richiesto.
- trasporto dei prodotti verso gli impianti di riciclaggio e eliminazione,
- riciclaggio ed eliminazione dei prodotti di PV,
- produzione di documentazione sulla propria attività in ambito del servizio per le autorità regionali
- è inoltre responsabile delle pubbliche relazioni e dei rapporti con i mezzi di comunicazione.

.

3.8 PV-Cycle

Nel luglio 2007 un il gruppo di aziende solari di PV si sono riunite per fondare fondato l'associazione europea del `per il recupero dei moduli fotovoltaici AISBL', Pv-Cycle.

L'associazione svilupperà ed introdurrà un sistema a livello europeo di accumulazione, di riciclaggio e di recupero dei moduli a fine vita. Le aziende facenti parti si sono impegnate non solo per produrre i prodotti fotovoltaici per una generazione di elettricità ecologicamente sostenibile ma anche assumersi la responsabilità della gestione dell’end-of-life dei propri prodotti.

La prima azione, il ritiro volontario dei moduli, si pensa che entri in funzione entro il 2008. I membri del PV-Cycle, divisi in gruppi di lavoro, stabiliranno e

documenteranno le pratiche migliori per in tema di recupero da rifiuto fotovoltaico. In più l'associazione sosterrà i progetti di ricerca su questo soggetto.

Lo scopo condiviso delle società partecipanti è realizzare la più alta quota possibile di riutilizzabilità di un modulo fotovoltaico.

L'associazione è stata creata dalle aziende Avancis, Conergy, Isofoton, SCHOTT solare, Solarworld e Sulfurcell di energia solare così come dalla German Solar Business Association (BSW) e dalla European Photovoltaic Industry Association(EPIA).

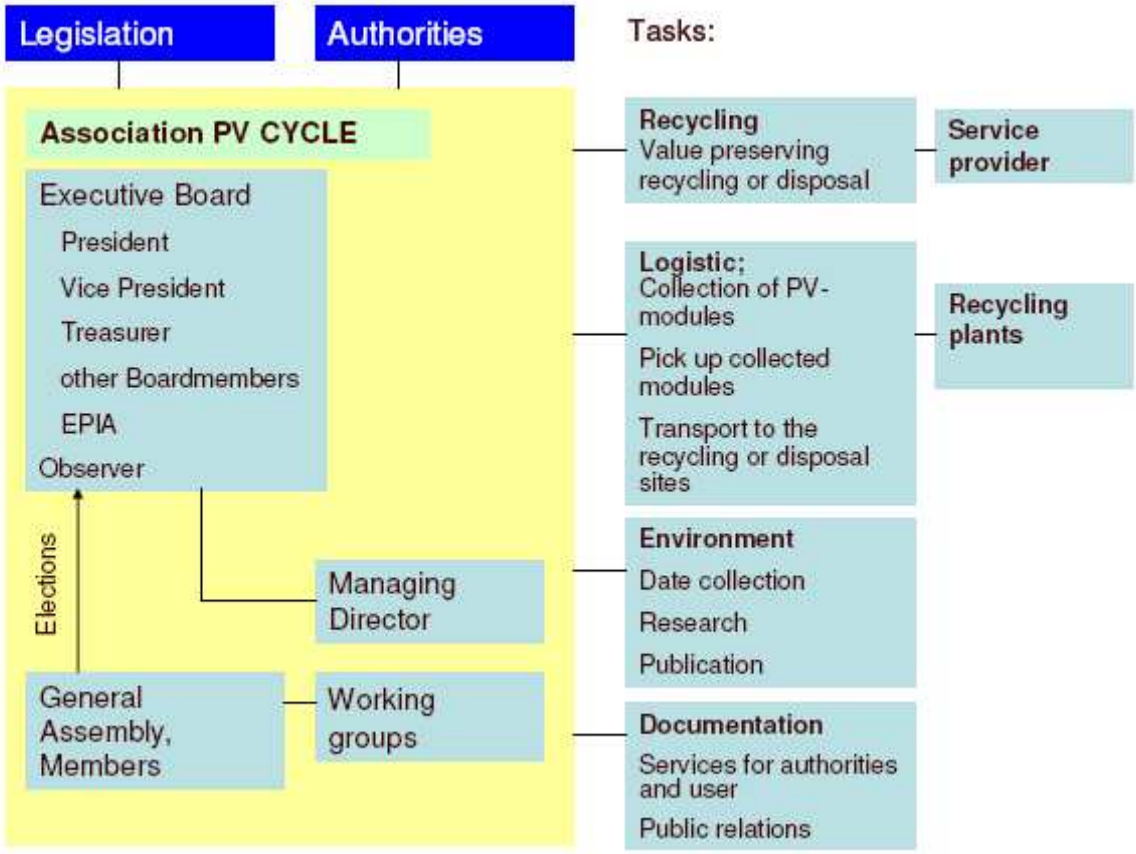


Fig 3.4: Organigramma del PV-Cycle

3.9 Altre esperienze a livello internazionale

3.9.1 Regolamento in U.S.A

La normativa di riferimento statunitense riguardo il trattamento dei rifiuti solidi è il Resource Conservation and Recovery Act (RCRA),a cui si aggiungono alcuni emendamenti e corollari dei regolamenti statali. Il RCRA definisce rifiuto solido "qualsiasi materiale dismesso che non sia escluso specificatamente.

Nessuna tecnologia fotovoltaica né in generale nessun apparato connesso all'installazione sono esclusi da questa generica definizione. I materiali fotovoltaici e i moduli non sono in generale classificabili come rifiuti riciclabili secondo le definizioni del RCRA, ma i pannelli a fine vita possono essere comunque classificati come tali a meno che non siano stati manipolati in forma da obbligarne l'esclusione da tale categoria. Gli scarti di produzione come per esempio moduli difettosi, lastre danneggiate, polveri, possono essere esclusi dalla categoria dei riciclabili se è possibile il loro diretto recupero. Un esempio di esclusione possibile è l'utilizzo dei rifiuti PV come materie prime o sostituti di prodotti di valore commerciale (es. usando il vetro dei moduli come fonte di silicio).

Hazardous if it	End-of-Life PV Modules
is a solid waste, and	are solid waste, unless recycled and excluded
is not explicitly excluded, and	are not excluded, unless household waste (currently)
is "listed" as inherently hazardous, or	are not listed
it exhibits hazardous "characteristics"	are subject to TCLP testing

Tab 3.5. Classificazione dei moduli PV secondo legislazione U:S:A

Per definire che cosa è pericoloso, l'RCRA stabilisce una classificazione di rischio basata su quattro caratteristiche di base: infiammabilità, corrosività, reattività e tossicità. In applicazione della normativa di RCRA, i moduli PV (non esclusi dalla classificazione riguardante le disposizioni per il recupero del rifiuto solido) possono essere classificati come rifiuto non-pericoloso se passano la procedura TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure).

Constituent	Regulatory TC Limits (mg/l)	TCLP Results (mg/l)
x-Si		
Ag	5	0-0.1
Pb	5	3-6.6
CdTe		
Cd	1	0.7-9.5
Pb	5	0.04-0.4
Te	-	0.4-0.6
CIS		
Zn	-	2.8-18
Se	1	0.06-0.5
Cd	1	0.028-0.031

Tab 3.6: Risultati del test RCRA per moduli di Si, CdTe e CIS

Due proposte di cambiamenti o integrazioni della normativa RCRA potrebbero influire nelle aree d'interesse dell'industria fotovoltaica:

- L'EPA-Science Advisory Board ha suggerito all'EPA di rivedere la TCLP ai fini di migliorarla soprattutto per quanto riguarda l'aggiunta di alcuni parametri quali: 1) rapporto liquido/solido: 2) pH; 3) tasso di scarico; 4) formazione colloidale 5) riduzione di dimensione delle particelle. Se questa raccomandazione viene adottata, il TCLP può essere sostituito con diversi test a vari livelli che rappresentino range differenti di condizioni. Attualmente non è possibile prevedere come questo possa influire significativamente nella classificazione dei rifiuti PV.
- EPA intende emendare la definizione di rifiuti solidi escludendo dall'RCRA i resti di circuiti e la polvere di metallo destinati al recupero di metalli. Le uniche limitazioni a queste esclusioni proposte sono che gli scarti dei circuiti siano trasportati e immagazzinati secondo precise regole di imballaggio e che i materiali con un certo valore debbano essere economicamente recuperati.

3.9.2 Normative di gestione dei rifiuti in Giappone

Non esistono molte informazioni per quanto riguarda la gestione dei rifiuti pericolosi in Giappone, ovvero per ciò che riguarda i prodotti elettronici e quindi potenzialmente fotovoltaici.

La normativa esistente divide i rifiuti in generici e industriali ed nonostante esistano leggi che riguardano i rifiuti derivanti dagli apparecchi elettrici domestici, i prodotti elettronici non sono specificamente inclusi. La legge richiede il riciclaggio degli apparecchi elettrici

nel settore residenziale e copre le TV, i frigoriferi, le unità del A/C, le lavatrici e seccatrici.. Gli utilizzatori finali pagano il costo della raccolta ed il riciclaggio di questi articoli attraverso le tasse caricate dai rivenditori. I rivenditori hanno l'obbligo di ricevere i prodotti

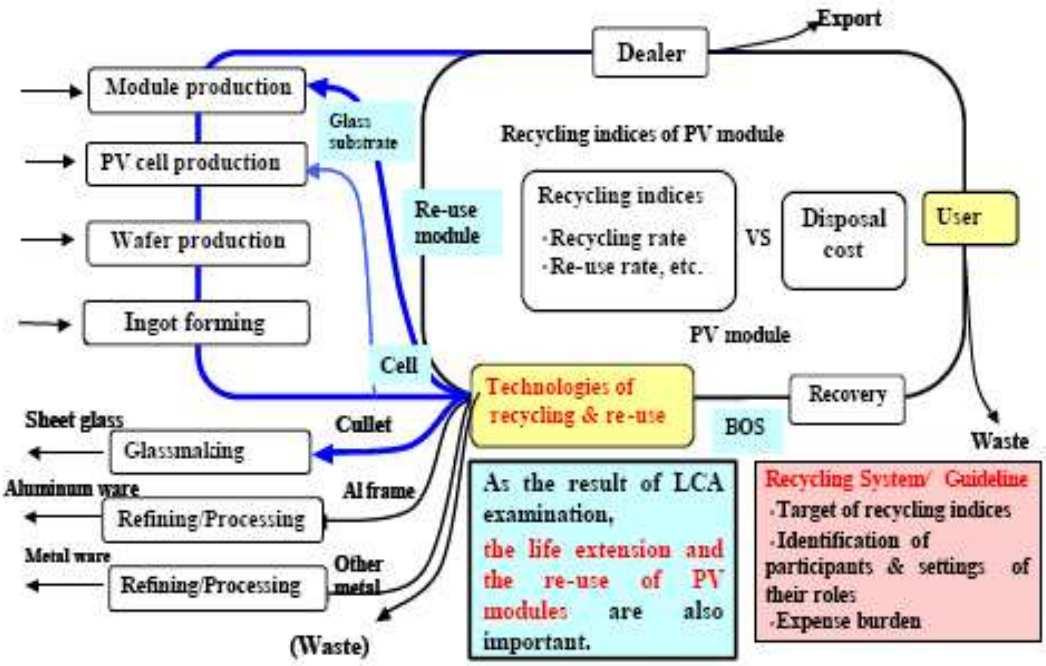
scartati e nel caso i clienti abbiano un apparecchio usato i rivenditori sono obbligati a ritirarlo al momento della consegna della nuova apparecchiatura. I rivenditori sono tenuti a trasportare il rifiuto presso i luoghi predisposti alla raccolta o delegarne comunque il trasporto. I produttori o gli importatori sono a loro volta obbligati a trasportare gli apparecchi dai luoghi di raccolta alle industrie di riciclo e operare la fase di riciclaggio stesso.Nel settore privato, alcune grandi aziende giapponesi progettano di ridurre o eliminare il loro uso di piombo e di cadmio nei prodotti elettronici, per favorire l'accettazione sul mercato.

All'interno del programma quinquennale di PV R&D promosso dal Ministero di Economia, Commercio e Industria, l'organizzazione per una Nuova Energia e Tecnologia Industriale, ha iniziato un progetto di ricerca e sviluppo per riciclare e riutilizzare i componenti fotovoltaici seguendo le seguenti fasi:

- Ricerca sulla rete sociale connessa al riciclo di PV
- Sviluppo di tecnologie per il riciclaggio e il riutilizzo di moduli al silicio cristallino
- Sviluppo di tecnologie per il riciclaggio e il riutilizzo di moduli di film sottile CIS
- Sviluppo di tecnologie per il riciclaggio e il riutilizzo del vetro dei moduli fotovoltaici

Gli obbiettivi di questo progetto sono ottenere bassi costi di riciclo, alti indici di efficienza pari agli attuali standard dei tradizionali processi degli elettrici

domestici e la stesura di una serie di linee guida in tema di recupero e riutilizzo del fotovoltaico.



Tab 3.7: Diagramma dei processi di riciclo del PV in Giappone, Fonte: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan.

Capitolo 4

Eco-Design per il riciclo e il riutilizzo dei pannelli fotovoltaici, alcune esperienze

Introduzione

Come già analizzato è di enorme interesse recuperare le celle solari dai moduli che sono arrivati a fine vita o che sono stati comunque danneggiati o scartati durante la produzione, il trasporto e l'istallazione. In questa prospettiva non solo si può ottenere un certo profitto dalla riutilizzazione delle celle o dei frammenti di wafer silicei ma si guadagna anche in termini di benefici ambientali, eliminando gran parte del volume destinato alla discarica.

Inoltre, vista la attuale scarsità di riserve di silicio, fattore limitante dell'industria fotovoltaica, la possibilità del riciclo offre una fonte addizionale di materie prime.

Il processo standard di riciclo degli attuali pannelli, costituiti da lamine di EVA, vetro e PVF/PET consiste in una degradazione termica dell'EVA, un processo lento e estremamente endoenergetico. Sebbene sia stato dimostrato che un processo di questo tipo abbia impatti rilevanti sull'ambiente in termini di emissioni è comunque da considerarsi relativamente conveniente comparato ai consumi di purificazione e cristallizzazione da cui si originano nuovi wafer.

In generale si possono enumerare una serie di elementi che motivano la necessità di sviluppare nuovi disegni che facilitino il disasemblaggio dei moduli solari:

- La cellula solare, che rappresenta il 50% dei costi relativi alla produzione del pannello, normalmente si mantiene inalterata una volta arrivati a fine vita del pannello. Questa considerazione porta alla conclusione che la possibilità della sua riutilizzazione è una proposta valida
- I processi di smontaggio attuali sono da considerarsi enormemente dispendiosi in termini di consumo di energia
- Il disasemblaggio permetterà il recupero di altre componenti fondamentali del pannello quali vetro e alluminio, con conseguenti benefici a livello ambientale ed economico

E' però necessario nello studio del nuovo disegno non sottovalutare alcune limitazioni quali:

- La vita media dei nuovi materiali deve essere simile a quella dei materiali attualmente impiegati
- La trasparenza e l'indice di rifrazione dei materiali frontali non può essere inferiore a quella dei materiali attualmente utilizzati
- I materiali applicati devono poter sopportare le temperature di applicazione del EVA (150ºC) senza alterazioni delle proprietà
- I materiali utilizzati per il fissaggio della cornice di alluminio devono essere in grado di mantenere le proprietà ad una temperatura di 100ºC.
- Non si deve modificare sostanzialmente il metodo di fabbricazione, ad esempio il materiale incapsulante principale deve mantenersi l'EVA

Per quanto riguarda le possibilità di incorporazione di nuovi materiali si considerano quindi le seguenti possibilità generiche:

- Recupero delle celle attraverso nuovi design di incapsulamento
- Smontaggio della cornice di alluminio attraverso materiali "attivi" nei punti di unione delle varie parti della struttura
- Smontaggio della cornice di alluminio e del laminato attraverso paste adesive "attive" tra la struttura e le lamine del pannello

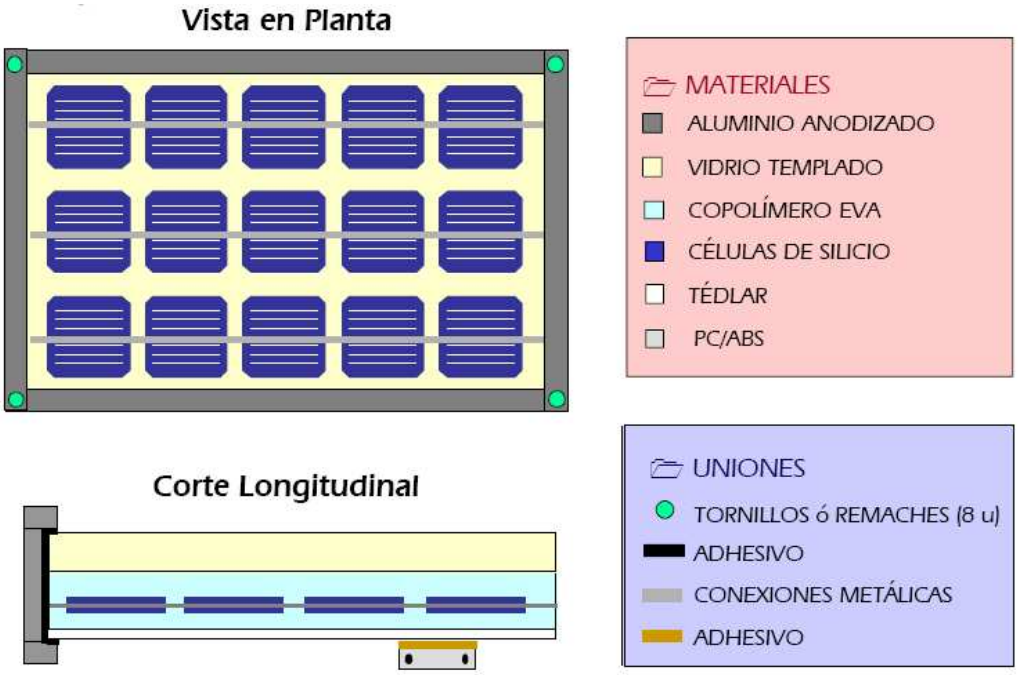


Fig 4.1: Composizione generale di una pannello di si Cristallino di Isofoton S.A, Spagna

4.1 I prototipi di ISOFOTON e Gaiker, Spagna.

Tra i numerosi metodi di incapsulamento alternativi proposti un esempio è dell'azienda ISOFOTON in collaborazione con Gaiker, all'interno del progetto NEMESIS, Spagna. L'obbiettivo è la possibilità di estrarre dal modulo opportunamente disegnato le celle solari senza ulteriori considerevoli apporti di energia.

4.1.1 Limitazioni al design di moduli fotovoltaici in fase di progettazione

La fase primaria nello sviluppo di un nuovo design di moduli fotovoltaici consiste nell'introdurre due strati addizionali all'interno della configurazione standard del modulo in entrambi i lati.

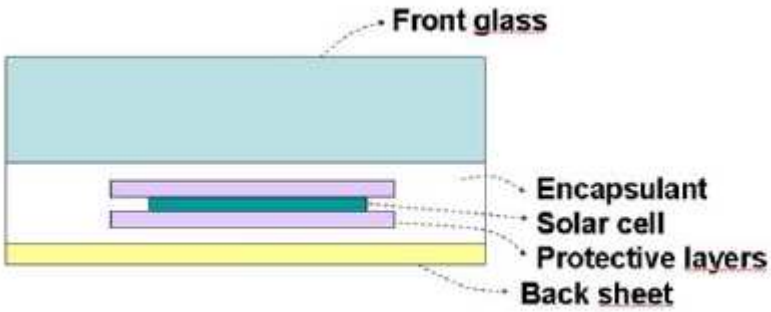


Fig 4.2: Sezione della struttura di un pannello tradizionale cristallino

Questo layer protettivo separa le celle dagli altri fogli incapsulanti e può facilitare un più semplice recupero della cella specialmente se l'adesione tra il materiale incapsulante e il film protettivo è relativamente bassa.
All'interno del progetto sono stati analizzati diversi materiali per questo layer, quali film di poliestere, di polimetil-metacrilato (PMMA) o gel di silicone.
E' stata mantenuta la configurazione standard riguardante il materiale di incapsulamento, EVA, e il layer posteriore, una lamina di PVF e PET.
Analizzando il caso di layer protettivo di PET o PMMA il recupero della cella è praticamente diretto in quanto è trascurabile la non aderenza tra i film e la cella stessa. Questo significa che la cella può essere direttamente estratta operando un taglio nel foglio posteriore del modulo. Lo svantaggio è però che le performances dei prototipi così costruiti sono notevolmente inferiori comparate quelle dei pannelli a incapsulamento standard.

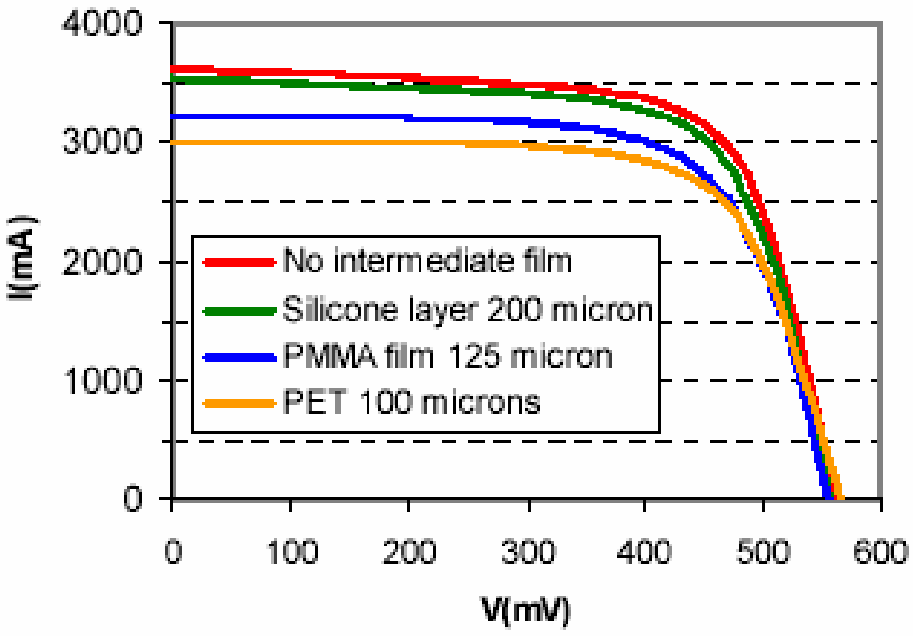


***Figure** 4.3: curve I/V di alcuni prototipi di pannelli costruiti con differenti layer protettivi*

Il PMMA, caratterizzato da eccellenti proprietà di trasmissione ottica e indice di rifrazione circa pari a quello dell'EVA, causa una perdita significativa di corrente di corto circuito di circa l'11% rispetto ad un modulo tradizionale. Un film di polietilene causa una perdita ancora maggiore, o pari a circa il 17%. In entrambi i casi la causa delle perdite nella corrente di uscita è la presenza di aria, intrappolata tra gli strati e la cella, che non può essere totalmente eliminata durante il processo di eliminazione.

Per quanto riguarda il gel di silicone, si nota una tendenza spontanea ad aderire alla cella solare e in parte all'EVA. A causa della sua consistenza soffice e la capacità di diffondersi è possibile in questo caso eliminare completamente l'aria tra i layers durante il processo di laminazione e quindi di realizzare un perfetto accoppiamento ottico degli strati. In questo caso la perdita della corrente in uscita è dell'ordine del 2% se il silicone è applicato ad un layer molto fine.

Per estrarre la cella solare dal prototipo laminato con layer a gel di silicone, il foglio posteriore insieme al materiale incapsulante può essere sfogliato via dal modulo applicando una fonte di calore relativamente debole. La parte più delicata del processo di smontaggio è la separazione della cella coperta dal silicone e il vetro. Nonostante la forza di adesione non sia molto forte, deve essere applicata una forza uniforme sulla superficie della cella affinché non si verifichi la rottura. E' stato sviluppato un dispositivo per estrarre la cella una ad una che può essere,

in linea di principio, riprodotto su vasta scala. Questo congegno è in grado di sviluppare una forza omogenea simultaneamente su tutte le celle del modulo, una volta che siano stati preventivamente sfogliati via lo strato posteriore e anteriore dell'incapsulamento. Questo processo rimane comunque molto delicato, soprattutto nel controllo della pressione che deve essere sufficiente per separare ma non per rompere le celle.

Attualmente questa è la limitazione principale all'applicazione in fase di design del layer di silicone.

4.1.2 La proposta di un nuovo design

Studiando queste due grandi limitazioni, la perdita di corrente in un caso e i limiti di pressione esercitabile nell'altro, si è arrivati ad una proposta di design che consiste sostanzialmente nell'invertire la configurazione del modulo. Fare questo significa utilizzare un sostegno posteriore rigido come supporto al modulo e un film trasparente nel lato anteriore.

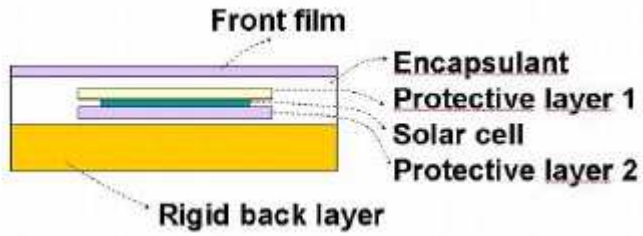


Fig 4.4: Sezion di un panenello PV di nuovo design

Questa configurazione permette di introdurre un film protettivo nel dorso del modulo tra la cella e il layer rigido e quindi non influenza le performance ottiche della cella. Un layer di silicone può essere quindi collocato sulla sommità della cella sotto la pellicola frontale, permettendo una facile eliminazione della copertura frontale e quindi l'estrazione della cella. Per operare un'ulteriore semplificazione è possibile eliminare completamente l'EVA e incapsulare il pannello utilizzando come incapsulante il gel di silicone.

4.1.3 Costruzione e performance di prototipi di moduli riciclabili

Durante lo svolgimento del progetto sono stati costruiti vari moduli prototipo, alcuni con cellule fittizie per verificare soprattutto le caratteristiche costruttive e dei processi di smontaggio, altri con celle solari calibrate in modo da verificare l'efficienza e l'applicabilità dei prototipi sviluppati.

Il primo passo è quindi quello di unire il film protettivo al dorso del layer. Per permettere lo scorrere del foglio di incapsulamento tra le celle e il film protettivo è stata coperta una striscia lungo il perimetro frontale delle celle.

La cella con il film è quindi collocata sopra il layer rigido posteriore e l'incapsulamento posteriore e successivamente si colloca il lato rimanente di incapsulamento e il layer frontale. Come materiale per lo strato rigido del dorso è stato utilizzato una fibra di vetro molto resistente, mentre per il film frontale è stato utilizzato etilene-tetrafluoroetilene (ETFE), un materiale con eccellenti proprietà ottiche e adattabilità a condizioni meteorologiche avverse. Come incapsulante è stato sostituito l'EVA con gel di silicone.

E' stato quindi comparato un prototipo di modulo riciclabile con un modulo standard incapsulato con: vetro a basso contenuto di alluminio nel lato frontale, incapsulamento di EVA e lo stesso layer posteriore utilizzato nel nuovo prototipo per garantire l'assenza di differenze dovute a variazioni di colore. Tutti e due i moduli sono stati costruiti con le stesse celle, e sono stati analizzati mediante una lampada simulatrice della radiazione solare.

	J_{sc} cell (mA/cm^2)	J_{sc} mod (mA/cm^2)	ΔI_{sc}	η cell (%)	η mod (%)	Δη
Recyclable design	32.3	33.2	6.9%	14.8	14.6	-1,3%
Standard design	32.1	32.6	1.5%	14.7	14.4	-2,3%

Tab 4.1: Prestazioni di un pannello riciclabile e di uno tradizionale

Si può osservare come entrambi i moduli danno risultati simili e che anzi il prototipo presenta parametri leggermente migliori. Il prototipo è stato inoltre sottoposto a prove di simulazione accelerate delle condizioni di degradamento, con esposizioni di 11 giorni a temperature di 85°e umidità relativa dell'85%.

L'ispezione visuale dei due moduli fornisce simili risultati, si riscontra solo una piccola ossidazione nelle lamine di interconnessione che erano state lasciate nel nuovo prototipo sprovviste di opportuna protezione.

	ΔI_{sc}	ΔVoc	ΔFF	Δη
Recyclable design	-1,2%	-0,5%	0%	-1,7%
Standard design	-0,9%	-0,4%	0%	-1,3%

Tab 4.2 Prestazioni in simulazioni accellerate di un modulo tradizionale e uno riciclato

4.1.4 Smontaggio dei moduli

Come già analizzando in precedenza il design del nuovo prototipo permette un facile smontaggio del modulo solare. I passi da seguire sono quindi:

- Asportazione del film frontale. In relazione all'incapsulamento usato e al processo di solidificazione utilizzato, l'aderenza può essere più o meno forte e può essere comunque modulata attraverso un bilanciamento tra le necessità di un facile disassemblaggio e delle stabilità di modulo richiesta. In generale è comunque possibile eliminare il layer anche se è presente solo EVA tra il layer frontale e la cella solare.
- Taglio dell'incapsulante attorno alla cella. Questa fase è fatta attualmente in forma manuale ma può essere in futuro pensata su larga scala attraverso specifici congegni. Contemporaneamente in caso di modulo reale si dovrà provvedere al taglio delle lamine di interconnessione.
- Separazione delle celle. Una volta che l'incapsulante è stato tagliato attorno al perimetro della cella, questa può essere direttamente estratta purché non abbia aderenza nel lato posteriore con il film rigido.

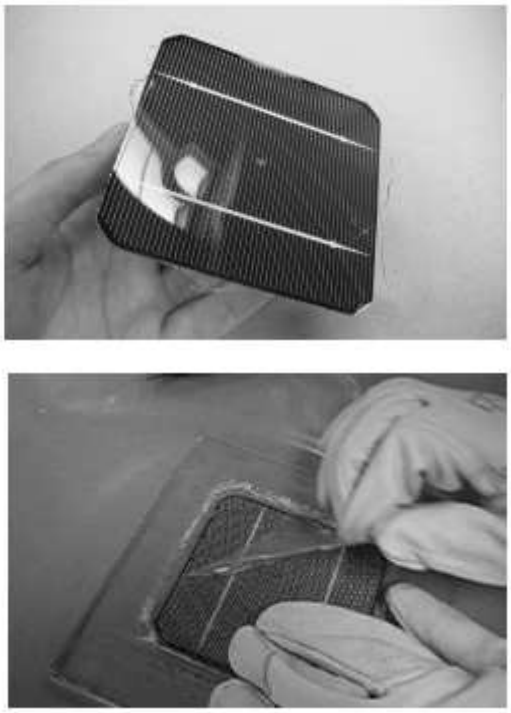


Fig 4.5: Gel silicone come copertura della cella e sua successiva rimozione

4.2 Il progetto Minerva , applicazioni di materiali “intelligenti” nel design dei moduli PV

Il progetto MINERVA nasce con l’obiettivo di analizzare il riciclo e la rivalutazione dei moduli PV a fine vita non solo per quanto riguarda il design in senso stretto ma anche per orientare la scelta di materiali “intelligenti” da scegliere durante la fase di progettazione e disegno.

Il progetto ha avuto quindi i seguenti obiettivi:

- Caratterizzazione dei moduli solari standard e descrizione delle loro componenti principale
- Definizione delle condizioni di operatività richieste e selezione di metodi validi all’estrazione dei materiali riutilizzabili
- Disegno e valutazione di processi di riciclaggio integrale dei moduli attualmente esistenti
- Definizioni di regole di eco-design applicabili alla linea di produzione e implicazioni possibili in fase di riciclo
- Identificazione di possibili materiali intelligenti o sistemi attivi che possono essere sviluppati e atti a favorire uno smontaggio più agevole dei pannelli
- Disegno e sviluppo dei sistemi di incapsulamento ottenuti a partire da materiali intelligenti
- Determinazione di metodi di attivazione nello smontaggio dei pannelli
- Disegno di un metodo di riciclo basato sullo smontaggio; valutazione e comparazione con i metodi attuali.

4.2.1 Alcune pratiche attualmente utilizzate

Le procedure che permettono il recupero dei materiali con valore residuo dai moduli fotovoltaici attualmente sviluppate, fatta esclusione per quello che è il recupero del materiale della cella stessa, che sarà trattato più approfonditamente nel capitolo successivo, possono essere cosi esemplificate:

- Recupero della cornice: Molte delle cornici di alluminio che si incontrano nei moduli sono unite insieme attraverso l’utilizzo di chiodi che possono essere rimossi solo tramite trapanatura. Una volta rimossa questa struttura può essere riutilizzata dall’industria del fotovoltaico per la costruzione di

pannelli di minor superficie o può essere riciclata in industrie di altri settori

- Recupero del layer posteriore: Il layer di Tedlar e PET può essere facilmente rimosso attraverso un lieve riscaldamento del modulo tramite una fonte di infrarossi. Questo strato può quindi essere recuperato senza danni e riutilizzato in un nuovo modulo.
- Recupero del vetro frontale della cella: come sarà successivamente analizzato, è possibile rimuovere il vetro frontale del modulo attraverso una serie di soluzioni chimiche che attaccano lo strato di EVA. Il processo necessita di alcune attenzioni per evitare la rottura della cella o l'ossidazione di alcune sue parti.

4.2.2 Materiali intelligenti nel disegno di un modulo PV riciclabile

Materiali "intelligenti" o "attivi" sono materiali in grado di rispondere a differenti stimoli fisici e chimici, modificando alcune delle proprie caratteristiche in una forma reversibile e controllabile. Questi materiali sono attualmente utilizzati nel design e nello sviluppo di sensori e altre strutture di multiple applicazioni. Una delle aree di ricerca più sviluppate in questo ambito è quella della progettazione di dispositivi elettrici e elettronici.

Esistono quindi numerose tipologie di materiali intelligenti quali per esempio memorie di forma polimeriche o leghe metalliche a memoria di forma (Shape Memory Alloys SMA), composti intermetallici che hanno la capacità di recuperare una determinata forma o dimensione quando sono soggette ad un appropriato trattamento termico, materiali magnetostrittivi, fluidi e solidi elettroreologici, materiali fotoattivi e cromoattivi, leghe a basso punto di fusione.

Tra tutti le leghe a memorie di forma e le memori a di forma polimeriche sono materiali che possono avere delle utili applicazioni nei moduli fotovoltaici. In particolare questi materiali possono essere utilizzati per costituire le unioni delle differenti parti della cornice del modulo.

In altri termini è possibile utilizzare delle viti costruite con una lega a memoria di forma che scaldate fino ad una determinata temperatura recuperano una forma liscia che permette quindi la loro rimozione dalla struttura della cornice stessa.

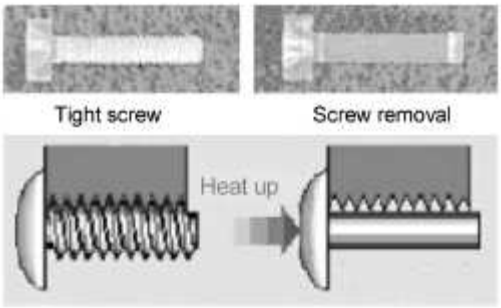


Fig 4.6: Viti con memoria di forma

Il passo successivo è la scelta del materiale appropriato per un facile smontaggio del modulo.

Tale scelta è dettata da alcune considerazioni circa le necessità del modulo stesso ed è stata analizzata nei paragrafi precedenti.

4.3 Layer a base di resine olefine, DAI NIPPON PRINTING CO.LTD, Giappone

Si è visto come normalmente viene utilizzato EVA come materiale di riempimento all'interno dei moduli, generalmente utilizzato perché presenta caratteristiche di applicabilità e trasparenza Questa applicazione, una volta che il pannello è in fase di dismissione e quindi di recupero materiali, presenta delle forti limitazioni dovute alla difficoltà provocate nel rimuovere i vari componenti, le celle fotovoltaiche e il vetro di copertura. Per risolvere questo problema sono stati sviluppati delle nuove matrici che facilitano quindi riciclo e riutilizzo delle varie parti. In particolare si è proposto un materiale a base di resine termoplastiche.

4.3.1 Il disegno del foglio di riempimento

Il riempimento è stato ideato con alcuni componenti in grado di risolvere determinate "debolezze" della struttura del pannello tradizionale ovvero:

- Il materiale di base è una resina olefina che rende possibile il riciclo ed il riutilizzo delle varie componenti del modulo.
- Affinché questo strato possa ben aderire con il vetro alla composizione di base è stato aggiunto un composto funzionale
- Inoltre sono stati aggiunti alcuni additivi per fornire un'adeguata resistenza alle diverse condizioni atmosferiche.

L'analisi del campione, dello spessore di 0,4mm, è stata fatta sotto vuoto

4.3.2 Caratteristiche basiche

Il foglio sviluppato ha un'alta trasparenza e un basso fattore di adsorbimento dell'acqua, circa pari al foglio convenzionale di EVA una resistenza all'umidità fino a dieci volte superiore a quelle dell'EVA.

	Development article	Conventional article
Base polymer	Olefin	EVA
Overall Optical Transmittance	94.3 %	92.9 %
Moisture Transmission Rate (38 , 90%Rh)	1.25 g/m^2 day	13.9 g/m^2 day
Water absorption (23 , 24H)	< 0.01 %	< 0.01 %

Tab 4.3:Caratteristiche dei due materiale a confronto, fonte: DAI NIPPON PRINTING CO.,LTD.

Come il modulo convenzionale in Eva, inoltre, il prototipo ha dimostrato una efficienza di conversione stabile in un periodo di 4000h. Aggiungendo alcuni additivi speciali è stato possibile migliorare ulteriormente la durabilità del materiale.

E' stata testata inoltre la stabilità della forza di adesione tra il vetro e il foglio di riempimento che, dopo 3500 ore si è mantenuta maggiore di 40N/25mm.

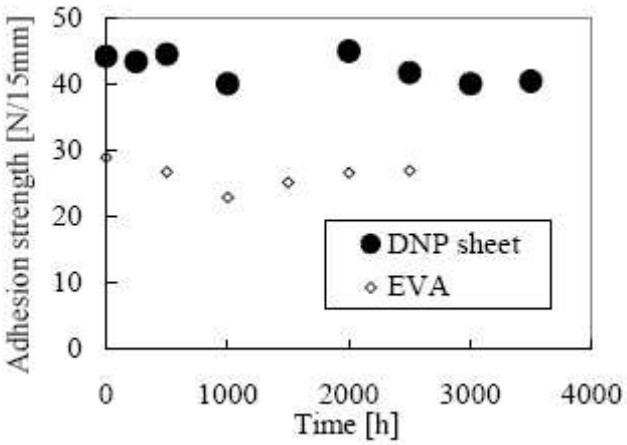


Fig 4.7: Stabilità della forza di adesione nel tempo

4.3.3 Separazione dei componenti dal modulo PV

Il processo di separazione dei componenti passa attraverso un riscaldamento che provoca la separazione del vetro, della pellicola posteriore e in questo caso della cella di Si policristallino. Dopo la pulitura di ogni componente il vetro e la cella possono essere facilmente recuperate.

4.4 Sviluppo di nuove tecniche di incapsulamento dei moduli a cura del Research Center for Photovoltaics, AIST, Giappone

Uno dei fattori principali che determina il tempo di vita di un modulo fotovoltaico è la possibilità di deterioramento delle resine di incapsulamento provocato da raggi UV e dalla rottura delle interconnessioni per stress termico. Nella maggior parte dei moduli sul mercato, come già detto in precedenza, il materiale di incapsulamento è costituito da etilene vinil-acetato(EVA) perché presenta buone caratteristiche di resistenza a condizioni atmosferiche avverse e all'umidità ma presenta lo svantaggio di una elevata forza di adesività che rende difficile l'estrazione delle celle.

Questo può essere quindi un ostacolo rispetto ad una pratica di recupero e riciclo. L'AIST ha quindi proposto una nuova struttura, Modulo a Doppio Incapsulamento (DEM) che favorisce il riciclo senza cambiare sostanzialmente il processo di manifattura tradizionale.

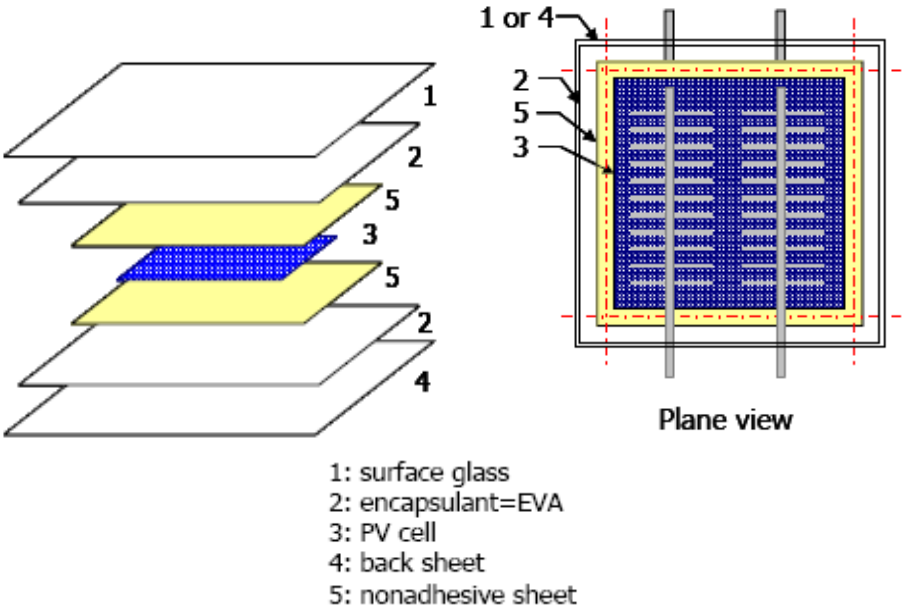


Fig.4.8: Struttura DEM per una singola cella

Questa particolare struttura in realtà presenta solo una piccola differenza rispetto strutture tradizionali che è quella di avere due pellicole non adesive tra l'EVA e la cella fotovoltaica. Questa pellicola è leggermente più larga della cella. La parte in eccesso, che si sovrappone alla cella, rappresenta il margine di taglio. Al momento del riciclo, si può quindi tagliare il modulo dalla parte posteriore con una linea esatta.

Le pellicole utilizzate hanno caratteristiche evidenziate nella successiva figura.

No.	material	abbreviation	maximum usable temperature [degree C]	Young's modulus [kgf / mm^2]	refractive index n [-]	thickness [mm]	coefficient of thermal contraction [%](*1)	hardness [GPa](*2)	permeability [g/m^2 day](*3)
1	fluorinated ethylene propylene copolymer (tetrafluoroethylene hexafluoropropylene)	FEP	200	35	1.350	0.05	1.4	0.057	1.74
2	tetrafluoroethylene perfluoroalkoxy vinyl ether copolymer	PFA	260	NA	1.338	0.05	0.3	0.059	2.17
3	polyethylene terephthalate	PET	150	281 - 421	1.775	0.05	0.9	0.286	10.6
4	polypropylene	PP-1	149	112 - 158	1.493	0.3	0.9	0.057	0.744
5	polypropylene	PP-2	149	112 - 158	1.520	0.05	6.1	0.170	3.47
6	cellulose acetate	CA	105	50 - 281	1.504	0.08	1.9	0.271	765
7	ethylene tetrafluoroethylene copolymer palastics	ETFE-1	150-180	84	1.402	0.06	2.9	0.052	7.20
8	ethylene tetrafluoroethylene copolymer palastics	ETFE-2	150-180	84	1.407	0.06	1.9	0.072	8.54
9	ethylene tetrafluoroethylene copolymer palastics	ETFE-3	150-180	84	1.402	0.05	1.3	0.054	10.20

(*1) JIS C2151 compliant, 150℃-20min. Machine direction in biaxially oriented films.
(*2) NanoIndentation Method.
(*3) Moisture Vapor Transmission Rate (MVTR) by MOCON Method, 40℃ 90%.

Fig 4.9 Caratteristiche delle pellicole utilizzate nella struttura DEM

Uno dei limiti che si sono ipotizzati rispetto questo tipo di struttura è che la combinazione ottica dell'interfaccia cella-pellicola non sia sufficiente. Alcuni studi hanno infatti dimostrato che il coefficiente di riflessione del modulo a

doppio incapsulamento aumenta se ottenuto con PET come film non adesivo, provocando la diminuzione dell'efficienza totale.

Per questo utilizzando metodologie tipiche della microottica sono stati utilizzate pellicole alle quali era stata effettuata una previa immersione oleosa in un primo esperimento e una plastica in un secondo.

Le prestazioni migliori sono state quindi valutate quelle della pellicola di fluoroetilene con copertura plastica.

#	material	abbrevi-ation	Cell				Module				η* [%]	ratio [-]
			Isc [mA]	Voc [mV]	F.F. [-]	η in [%]	Isc [mA]	Voc [mV]	F.F. [-]	η in [%]		
1	No Film	No Film	2784	593	0.71	11.7	3005	586	0.73	12.79	12.79	1.00
2	Ethylene tetrafluoroethylene	ETFE-3	2673	594	0.71	11.2	2520	589	0.75	11.08	11.58	0.906
3		ETFE-1	2670	596	0.74	11.8	2515	588	0.75	11.04	10.99	0.860
4	Fluorinated ethylene propylene copolymer	FEP	2767	594	0.71	11.7	2578	590	0.72	10.91	10.92	0.854
5	Tetrafluoroethylene perfluoroalkoxy vinyl ether copolymer	PFA	2736	598	0.74	12.1	2568	592	0.74	11.22	10.90	0.853
6	Polyethylene terephthalate	PET	2737	593	0.74	12.0	2440	578	0.74	10.42	10.16	0.795
7	Oil + Ethylene tetrafluoroethylene	ETFE-3	N/A	N/A	N/A	N/A	2929	575	0.70	11.71	-	-
8		ETFE-1	2714	588	0.72	11.5	2900	574	0.70	11.60	11.87	0.928
9	Oil + Polyethylene terephthalate	PET1	2701	588	0.70	11.1	2884	574	0.67	11.07	11.74	0.918
10		PET2	2738	589	0.73	11.7	2906	575	0.70	11.76	11.78	0.921

#	Film material	abbrevi-ation	Cell				Module				η* [%]	ratio [-]
			Isc [mA]	Voc [mV]	F.F. [-]	η in [%]	Isc [mA]	Voc [mV]	F.F. [-]	η in [%]		
1	No Film	No Film	2860	593	0.70	11.8	3048	596	0.70	12.6	12.64	1.000
2	Ethylene tetrafluoroethylene	ETFE-3	2884	596	0.70	12.1	2650	596	0.71	11.2	10.95	0.866
3		ETFE-1	2868	594	0.69	11.8	2636	595	0.69	10.9	10.88	0.861
4	Fluorinated ethylene propylene copolymer	FEP	2892	590	0.71	12.1	2672	592	0.72	11.3	11.02	0.872
5	Tetrafluoroethylene perfluoroalkoxy vinyl ether copolymer	PFA	2873	591	0.71	12.0	2669	592	0.71	11.3	11.09	0.877
6	COAT + Ethylene tetrafluoroethylene copolymer palastics	COAT 02	2810	583	0.74	12.2	2921	576	0.71	11.9	11.52	0.912
7		COAT 06	2780	581	0.75	12.1	2962	575	0.71	12.1	11.83	0.936
8		COAT 07	2807	584	0.75	12.3	2991	577	0.71	12.3	11.73	0.928
9		COAT 09	2801	583	0.74	12.1	2981	577	0.70	12.1	11.77	0.931

Tab 4.10 e 4.11: Prestazioni elettriche di pellicole a copertura oleosa e plastica

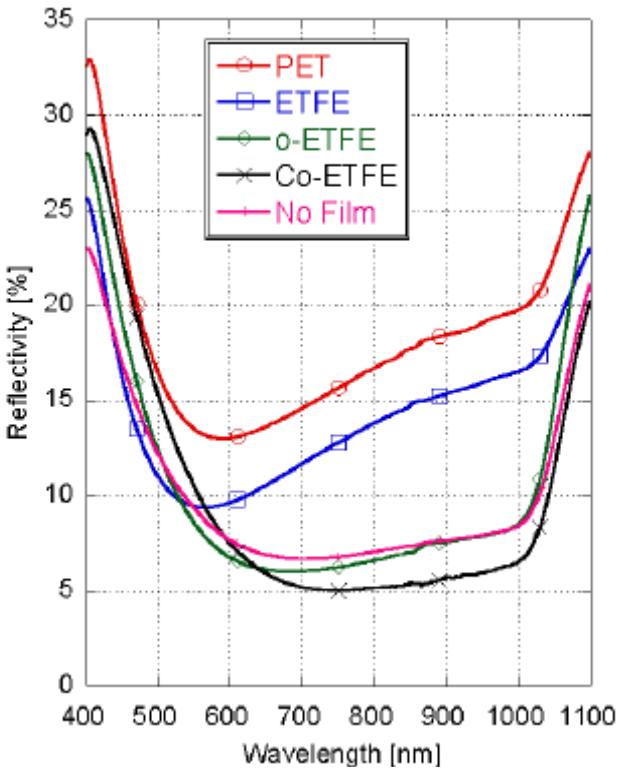


Fig 4.9: Caratteristiche elettriche di quattro possibili pellicole DEM e in assenza di pellicola

Capitolo 5

Riciclo e Riutilizzo delle componenti dei moduli fotovoltaici

Introduzione

La gestione del rifiuto generico può sostanzialmente verificarsi secondo due linee:

- La dismissione in discarica
- Il recupero

Per recupero si intende il riprocessamento del materiale per ottenere nuovi prodotti. In generale si possono distinguere quattro tipi di recupero: il riutilizzo, il riciclo, la valorizzazione energetica o il recupero chimico.

La riutilizzazione consiste nel dare al materiale, previo adeguamento dello stesso, una nuova utilità, considerando come limitazione maggiore al processo il numero massimo di cicli possibili. Questo limite è dovuto al fatto che ad ogni ciclo il materiale soffre un processo di degradazione.

Il riciclo si basa nel riprocessamento del materiale per ottenere nuova materia la cui qualità dipende dalle caratteristiche del materiale primario.

La valorizzazione energetica consiste invece nel recupero di energia sottoforma di calore prodotto sostanzialmente dalla combustione del materiale dismesso.

Infine il recupero chimico consiste nel recupero di sostanze chimiche semplici attraverso una serie di procedimenti chimici.

Grazie all'analisi del ciclo di vita è possibile delineare la necessità di riciclare e recuperare i componenti che partecipano alla produzione di varie tecnologie di pannelli fotovoltaici. In generale sviluppare ricerche che facilitino la gestione dell'end-of-life dei moduli diventa indispensabile per numerosi motivi. E' evidente la necessità a livello di amministrazione del rifiuto, quindi del suo impatto in quanto tale, la credibilità di una tecnologia che si propone come alternativa effettivamente sostenibile, ma anche la possibilità di evitare il ripetersi di processi dispendiosi in termini energetici di trattamento della materia prima e il guadagno in termini economici che si ottiene nel recuperare materiali di produzione costosi. Infine, nell'ipotesi di un allargamento sempre maggiore di

queste tecnologie, si deve considerare le risorse comunque limitate, alcune in termini di riserve sfruttabili, altre sopratutto in termini di competitività di altri settori industriali.

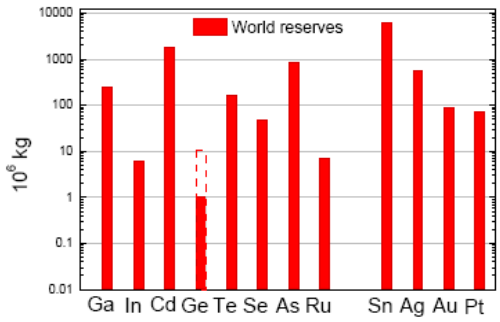


Fig 5.1: riserve stimate per alcuni elementi presenti nella produzione di moduli PV

Un caso cui attualmente si sta dando una notevole importanza, per fare un esempio, è quello del Silicio, materiale presente in abbondanza a livello globale ma che soffre la concorrenza dell'industria informatica ed elettronica.

Il recupero del Si, quello oggi più sviluppato, si attua attraverso il recupero delle celle non danneggiate all'interno di un modulo dismesso o, come le più recentí ricerche stanno sviluppando, attraverso la separazione di frazioni pure di differenti componente quali il vetro, il silicio e l'argento che veniva utilizzato nei primi moduli per la metallizzazione del lato posteriore. Quest'ultimo metallo è stato successivamente sostituito con alluminio per quanto riguarda la metallizzazione ma è rimasto all'interno del reticolo di interconnessione.

L'impatto relativo ai processi di riutilizzo e riciclo di moduli cristallini è schematizzato nella seguente tabella dove sono riportate sette categorie d'impatti possibili.

I contributi positivi rappresentano l'incremento degli effetti (dannosi) sulle varie categorie dovuti ai processi chimici, separazione dei componenti, trasporto verso gli impianti di trattamento. I contributi negativi si riferiscono invece agli effetti che si possono evitare attraverso il riutilizzo del silicio, dei metalli e del vetro. Per tutte le categorie si nota come gli oneri evitati siano molto maggiore di quelli prodotti dal processo di riciclo ovvero come si possano ritenere questi procedimenti "environmentally friendly".

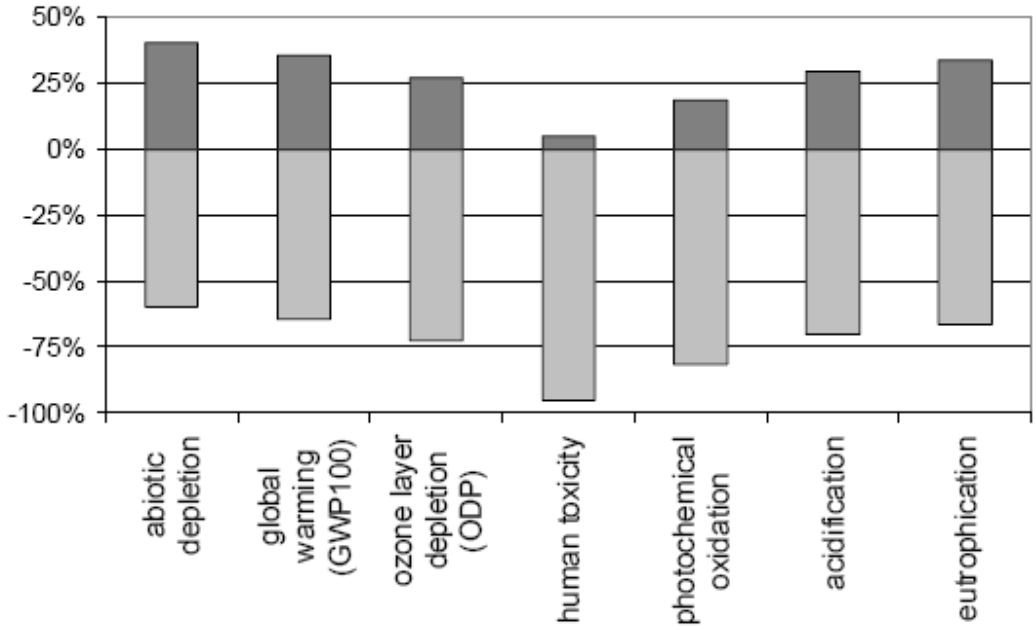


Fig 5.2. contributi del riciclo di PV sull'ambiente

Per quanto riguarda il recupero di materiali da moduli di thin film, si considera il caso di CdTe e CIS. L'indio e il tellurio non sono elementi rari ma la situazione si può criticizzare in relazione ad un probabile aumento della domanda. Entrambi sono generalmente ricavati non come minerali puri, economicamente non conveniente, ma come residui della lavorazione di altri composti.

Sono quindi evidenti i limiti relativi alla disponibilità dei materiali per ciascuna tipologia.

Una tipica industria che produce pannelli fotovoltaici genera normalmente un discreto ammontare di scarti di produzione all'inizio dell'attività, che si riducono notevolmente dopo i sei mesi di attività. Per esempio un'impresa modello che produca 2000 tonnellate annue di moduli, pari a una potenza generabile di 10MW, produce circa 200 tonnellate di residui durante i primi sei mesi che si riducono a circa 10 tonnellate annue per il resto dell'attività. Dopo circa 25-30 anni saranno dismesse quindi 2000 tonnellate di rifiuto. In tema di riciclaggio bisogna quindi distinguere quelle che sono le necessità in termini qualitativi e quantitativi del breve termine e quali sono invece le possibilità a lungo termine. Nell'operare questa distinzione è possibile scegliere tra un processo centralizzato o non centralizzato. Normalmente il trattamento degli scarti a breve termine è fattibile sia in un approccio centralizzato che non, mentre per quanto riguarda il lungo termine è economicamente più conveniente una strategia centralizzata.

Per strategia centralizzata si intende quando ogni componente recuperabile è trattata nella stessa struttura. In caso di bassi quantitativi di rifiuto, ovvero ad inizio attività, la maggior parte dello scarto è costituito da vetro e metalli a bassissime concentrazioni e di scarso valore economico. Può interessare però trattare il vetro stesso e recuperare i quantitativi di metalli in esso contenuti quali, per esempio nel caso di CdTe, cadmio, tellurio, selenio, nichel. Nel caso centralizzato questo avviene in imprese specializzate nel recupero generico di questi metalli e comporta quindi costi aggiuntivi ad esempio per il trasporto. Il costo, analizzato per un processo campione negli U.S.A è di circa 0,11 dollari/W da comparare con un costo stimato di 0,08 dollari/W nel caso di smaltimento in discarica.

Per strategia de-centralizzata si intende la separazione del tipo di rifiuto e il trattamento a parte di metalli pericolosi o di rilevanza economica, in grande quantità, rispetto al vetro generico o alla cornice metallica. Questo può avvenire convenientemente all'interno delle stesse imprese di produzione di fotovoltaico.

E' evidente che un trattamento decentralizzato offre maggior vantaggi da un punto di vista ambientale ma anche economico ed è in questa direzione che si stanno concentrando molte delle imprese di PV tramite l'elaborazione e la pianificazione di linee produttive specifiche per il riciclaggio.

5.1 Riciclo e recupero dei pannelli di Si cristallino, sviluppi ed esperienze.

In un modulo fotovoltaico il costo del Si contribuisce di forma sostanziale al costo dell'intero modulo (circa 22%). Con il crescere dell'industria PV il numero dei pannelli di rifiuto, connessi con errori di produzione o perché giunti a fine vita, è aumentato fino a raggiungere livelli volumetrici considerevoli.

Considerando inoltre la futura scarsità di silicio economicamente conveniente per le industrie fotovoltaiche, nei prossimi anni è auspicabile una incentivazione allo sviluppo di tecniche di recupero del silicio stesso. E' necessario quindi che le tecniche di riciclaggio siano sufficientemente economiche e competitive e offrano una qualità del wafer comparabile con quella di wafer "primari".

Sostanzialmente i processi sviluppati si dividono in due steps principali: la decomposizione termica del modulo, che permette la separazione tra le celle, la

cornice e le connessioni, e la corrosione chimica che permette la raccolta di wafer come materia prima. Per conservare la qualità del wafer è importante poter controllare e prevedere il decorrere delle reazioni termiche durante le quali il wafer è a contatto con una larga varietà di materiali quali i contatti metallici, le lamine di polimeri e il vetro E' quindi possibile che vi siano delle incorporazioni di impurità all'interno del wafer stesso. Inoltre nella decomposizione della cella solare, in particolare per quanto riguarda i contatti anteriori e posteriori, la superficie del dorso e la patina antiriflessante, possono verificarsi effetti non desiderati nella composizione basica del materiale.

Vetro e cella solare con resti di EVA	Vetro e cella solare senza resti di EVA

Fig 5.3: Esempi di celle riciclabili

5.1.1 Riciclo di Si cristallino, l'esperienza di Deutsche Solar AG, Germania

Deutsche Solar AG ha sviluppato una soluzione per il riciclo di tutti i moduli prodotti. Attraverso un impianto pilota è stato possibile avviare una linea di produzione in grado di recuperare i wafer di silicio dai moduli cristallini e riprocessarli in celle solari usate successivamente nella produzione di nuovi pannelli. Il processo consiste principalmente nei seguenti passi:

- In un primo momento il laminato è riscaldato in modo da facilitare la separazione manuale
- Attraverso incisione sono rimossi in sequenza la metallizzazione, lo strato antiriflessante e la giunzione p-n
- Dopo aver trattato termicamente il pannello, è possibile manualmente separare le celle solari

- Il vetro ed i metalli sono quindi trattati separatamente secondo i tradizionali metodi di recupero
- Le celle sono quindi trattate chimicamente, la superficie e la lamina di diffusione sono rimosse con un processo di ripulitura
- I wafer danneggiati sono processati, ripuliti tramite incisione e utilizzati come materia prima nella produzione di nuovi lingotti di Si

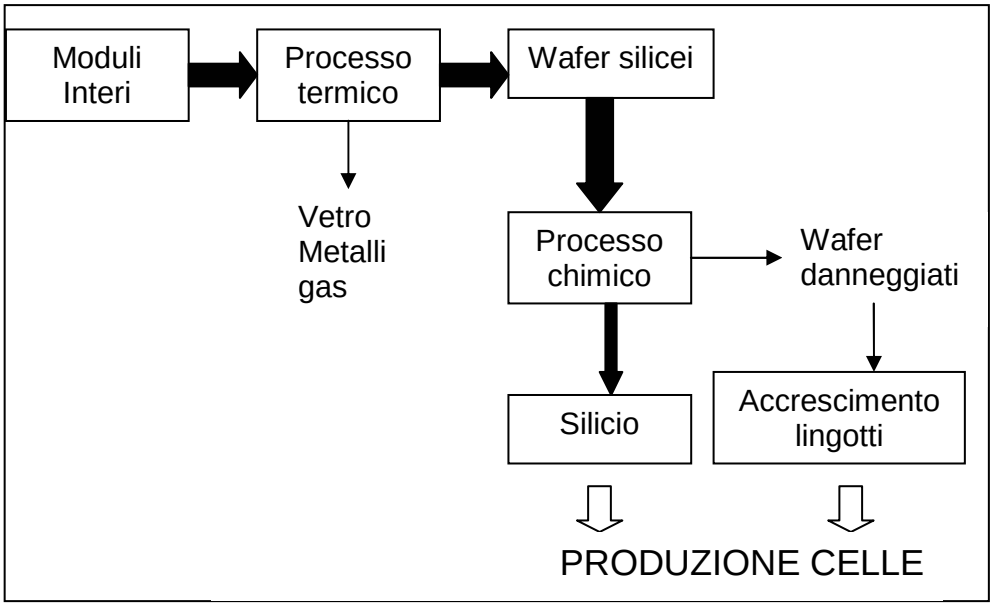


Fig 5.4: Principali processi del riciclo di moduli cristallini di Deutsche Solar AG

Processo termico

Il processo termico può essere migliorato in termini di resa e di durata di smaltimento del volume richiesto. Il rendimento dipende infatti sostanzialmente dal tipo, dal design e dallo stato dei moduli.

I fattori di design che influenzano i risultati del processo termico sono:

- Il tipo di laminato
- Il tipo di vetro e le dimensioni della struttura di incassamento della cella
- Il materiale e le dimensioni dei bordi e delle saldature

Il tipo di laminato influisce sopratutto sul flusso di calore. Si è studiato quindi la relazione tra questo flusso e i prodotti di combustione che si generano nella decomposizione del layer di laminazione e nel foglio posteriore. Nel grafico è riportato il flusso di calore generato nel trattamento termico di un modulo a doppio vetro. Sono evidenti le due fasi di decomposizione dell'EVA.

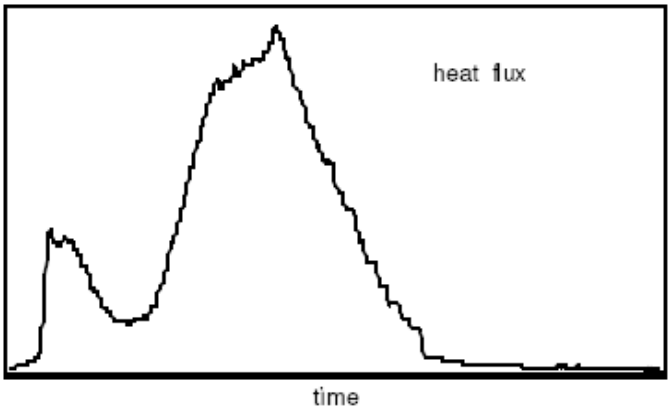


Fig 5.5: Flusso di calore nella decomposizione termica dell'EVA

Per uno studio ottimale dei processi termici sono stati studiati il trasferimento di calore e il comportamento dei fluidi nonché le possibilità di modellazione del processo. Essendo comunque un processo caratterizzato da una notevole complessità per quanto riguarda il controllo e la previsione dei prodotti di combustione, si è incentrato le investigazioni sul controllo indiretto attraverso lo studio del design.

Grazie alle apporti del "design-engineering" è stato possibile prevenire la formazione di incontrollate temperature di post combustione.

La fattibilità del procedimento è stata quindi notevolmente migliorata, con un aumento della produttività e una diminuzione della durata del ciclo produttivo.

Le condizioni del modulo sono evidentemente influenzate dai difetti presenti nel pannello stesso a cui si aggiungono i danneggiamenti dovuti allo smantellamento e al trasporto. I guasti più tipici sono quelli collegati a danni al vetro, sul laminato, danni elettrici e perdite generiche. In particolare i difetti sul vetro sono le cause principali della dismissione del pannello mentre i danni che intervengono principalmente sulla condizione della singola cella sono i principali responsabili di una scarsa efficienza del processo di riciclaggio.

Per quanto riguarda gli aspetti ambientali del trattamento termico si deve analizzare attentamente quelle che sono le componenti principali del modulo da processare. Generalmente quindi abbiamo pannelli formati da EVA, vetro, pasta di saldatura, cornice in alluminio o acciaio. La maggior parte dei moduli presenti nel mercato hanno un foglio posteriore di Tedlar, ovvero una combinazione di PVF e PET. Durante il processo termico ci si può aspettare nella combustione del PVF la formazione di HF e composti organici fluorati. Per rimuovere queste sostanze dai gas esausti è necessario un impianto di trattamento dei reflui gassosi. I composti organici presenti nei residui gassosi possono essere bruciati in post-

combustione. E`prevedibile quindi la formazione di furani. Le polveri sono miscelate con acqua e trattate per assorbimento chimico. Per verificare il successo del trattamento dei gas si è concentrato le investigazioni nella ricerca di polveri, composti organici, composti fluorati inorganici, ossidi di zolfo e di azoto e metalli pesanti. .

L'acqua di lavaggio è stata esaminata per quanto riguarda l'eventuale presenza di fluoridi. I risultati mostrano il riassorbimento di acido fluoridrico. Non sono state invece riscontrate presenze di diossine e furani.

Si può quindi concludere che il processo di trattamento del gas è sufficientemente efficiente. In tabella si mostrano le conclusioni ottenute dai laboratori della Deutsche Solar.

Sostanze	Risultati secondo normativa tedesca
HF	Non individuato
C totale	Sotto i limiti normati
NOx	Sotto i limiti normati
Polveri	Sotto i limiti normati
Cu	Sotto i limiti normati
Sn	Non individuato
CO	Non individuato
SOx	Non individuato
Pb	Sotto i limiti normati
Ni	Sotto i limiti normati

Tab 5.1: risultati delle concentrazioni di sostanze nel gas refluo di post trattamento della Deutsche Solar

Le polveri residue della lamina posteriore sono formate principalmente da carbonio inorganico (ceneri) e ossidi di Ti, Al e Si. E'stata analizzata inoltre l'eventuale presenza di metalli pesanti. Il contenuto di quest'ultimi è stato trovato in ordini di grandezze del ppm. Solo per quanto riguarda il piombo sono state trovate concentrazioni maggiori ma che non superano il 0,5%.

Sono stati inoltre analizzati i residui prodotti dalla separazione tra celle, vetro e metalli, arrivando alla conclusione che i valori limite previsti dalla normativa sono pienamente rispettati. Sono state analizzate differenti tipologie di vetro. Il contenuto in piombo di tutti i campioni è risultato essere minore dei 9 ppm.

Processo chimico

Il trattamento chimico comprende la separazione della metallizzazione, la dissoluzione dell'antiriflessante e l'incisione dei wafer di silicio al fine di rimuovere la parte n-dopata. In una serie di processi di incisione chimica tutti questi layers sono rimossi con acidi minerali e miscele acide. La composizione dell'agente corrosivo deve essere adattata alle differenti tecnologie costitutive del modulo e per questo non si può definire una miscela universale applicabile in tutti i casi possibili. Per esempio in caso di metallizzazione con argento è possibile utilizzare un processo di incisione tramite una miscela di solo acido ma la maggior parte della cella è rivestita con alluminio e richiede quindi un trattamento alcalino già nella prima fase di incisione. Inoltre il processo deve essere regimentato in modo tale da permettere la conservazione delle qualità elettroniche del wafer. E' necessario quindi procedere ad una fase n-esima di incisione quando quella successiva è stata completamente ultimata. Solo così è possibile procedere ad un efficace attacco chimico della superficie della cella effettuato per gradi. Nel primo step del processo di incisione chimica i wafer sono caratterizzati tramite misure di resistività e determinazione dello spessore. La resistività media del materiale è compresa tra 1,8 e 2,9 Ωcm e lo spessore tra i 400 e 450 µm.

Uno dei problemi principali è che le stringhe di alluminio sono saldate manualmente e questo può creare dei fori visibili nel wafer quando l'alluminio viene rimosso. Il metallo viene rimosso attraverso un processo di corrosione a base di soluzioni di NaOH. A questo punto rimane da definire la temperatura ottimale dell'incisione, il tempo e la concentrazione alcalina.

In figura è mostrato l'ingrandimento del risultato di una prova di incisione chimica. Si vedono chiaramente i fori provocati dalla rimozione dell'alluminio.

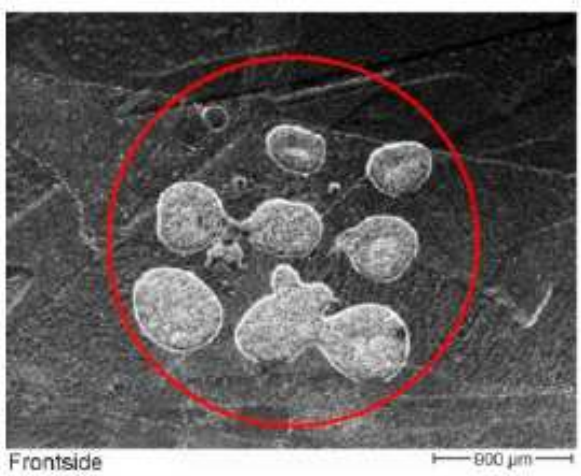


Fig 5.6: Fori presenti nella cella provocati dalla saldatura in alluminio

Questi fori sono in realtà già visibili nella superficie della cella prima dell'incisione con dimensioni che provocano una disomogeneità dell'ordine di 20-30 microns. Una corrosione troppo aggressiva può però accentuare questa differenza di morfologia sulla superficie come risultato di un'azione a carattere anisotropico della soluzione alcalina. In alcuni casi limite, come mostrato nella figura successiva, è possibile la formazione di fori che attraversano la cella per l'intero spessore rendendosi visibili ad occhio nudo.

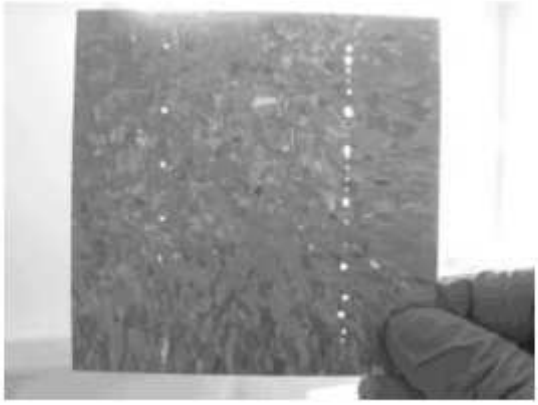


Fig 5.7 Ingrandimento dei fori di saldatura per eccessiva corrosione

L'ulteriore analisi necessaria nel recupero dei wafer è mirata all'ottimizzazione del processo tramite misure elettrochimiche del cambio di concentrazione di carica che si ottiene nel lato frontale. Queste misure sono necessarie per individuare l'avvenuta rimozione dello strato emittente. Successivamente si misurerà il tempo di vita potenziale dopo l'ultima fase di pulitura come definitivo parametro che attesti la qualità del materiale riciclato.

I vari strati sono stati quindi rimossi attraverso una serie di corrosioni chimiche. Per risparmiare prodotti chimici e ridurre i costi di processo si è cercato preservare la struttura superficiale della cella durante l'intero processo di riciclo in modo da ottenere un wafer con uno spessore e delle caratteristiche simili ad uno completamente nuovo.

In questo modo è possibile mantenere parametri di processo immutati per quanto riguarda la fase finale che porta alla produzione di celle "riciclate" rispetto a quella che ne produce "nuove". Grazie alle stabilità elevata delle operazioni del trattamento termico è possibile trattare chimicamente volumi di 70.000 celle.

Consumo di energia

Per quanto riguarda il consumo di energia si considera il contributo per i processi termici in fornace, la post combustione, la domanda energetica per la pulizia dei gas residui e per la linea di incisione chimica.

Per il calcolo si è utilizzato un fattore di conversione dell'energia primaria in elettrica del 35%. Nella tabella seguente si possono notare i valori corrispondenti al consumo di energia nella produzione di un wafer tradizionale comparati con quelli di uno riciclato. Si considera una fase di utilizzo in una zona dell'Europa centrale caratterizzata da una irradiazione media di 1000 kWh/m²/anno, un'efficienza di conversione dello 0,75 e una vita di 20 anni. Si nota come eseguendo un processo di riciclaggio è possibile risparmiare quasi i due terzi nell'energia necessaria alla produzione di wafer.

Consumo di energia di un modulo (160 Wp) in kWh_{el}/modulo		
Processo	Modulo nuovo	Modulo riciclato
Produzione del wafer	335	
Processo di riciclo		92
Processamento delle celle	66	66
Assemblaggio del modulo	38	38
Totale	459	196

Tab 5.2: Consumo di energia di un modulo nuovo e uno riciclato

5.2 Tecniche di Riciclo di moduli PV a pellicola sottile

Gli Istituti Gaiker, Fraunhofer ICT e ZSW hanno studiato gli sviluppi possibili delle strategie di riciclo attraverso una serie di esperimenti in laboratorio su pannelli a film sottile forniti da alcune grosse imprese PV europee. Questi studi sono stati accompagnati anche da un'analisi approfondita sul ciclo di vita.

Lo schema seguente mostra una visione d'insieme delle tecniche principali e degli approcci seguiti dal progetto SENSE che si presuppone l'obiettivo di uniformare la metodologia di LCA e di recupero e riciclo dei pannelli PV. Questi approcci possono essere indicativamente suddivisi in tre momenti principali: i processi per

la delaminazione del modulo, la rimozione dello strato di EVA, la rimozione e il recupero dei metalli.

A seconda dei risultati ottenuti dai vari test solo alcuni processi sono stati ritenuti tecnicamente fattibili e convenienti, fornendo un guadagno sia in termini quantitativi e qualitativi del recupero dei materiali sia a livello di costi.

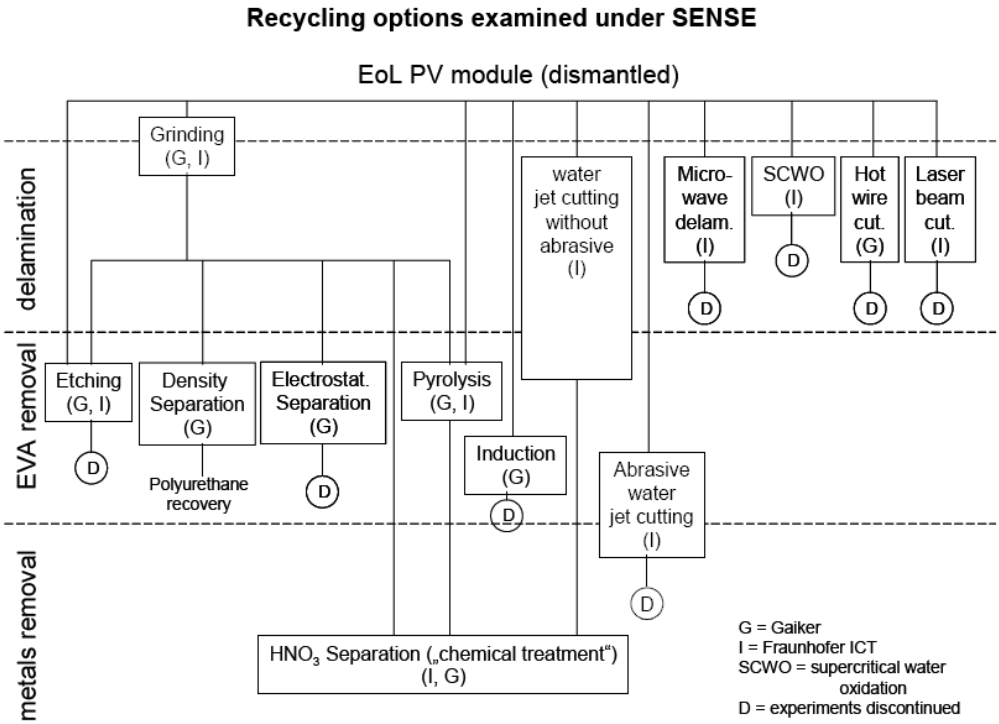


Fig 5.8 Opzioni di riciclo dei moduli a film sottile

Nelle successiva figura è rappresentato il contributo medio di una tecnologia campione a film sottile nella produzione e nel riciclo rispetto ad alcune categorie tipiche dell'LCA e il confronto con l'impatto ambientale di un mix UCTE.

Le valori rappresentati sono rispettivamente:

- Global Warming Potential → GWP
- Photochemical Oxidation Potential → POCP
- Acidification Potential → AP
- Eutrophication Potential → EP
- Ozone Depletion Potential → ODP

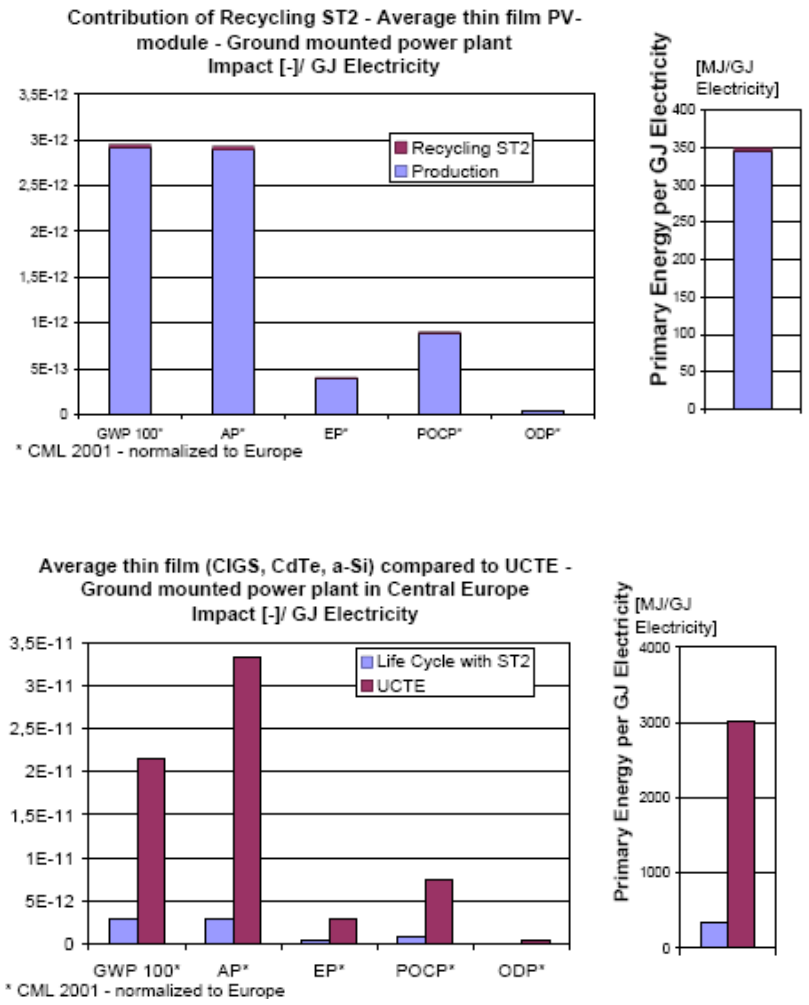


Fig 5.9 Contributi su varie categorie dell'LCA di tecnologie a film sottile e di un mix energetico medio europeo (UCTE)

5.2.1 Pannelli di CdTe

Lo sviluppo di tecniche per riciclare pannelli CdTe mira a ottimizzare la separazione e il recupero del vetro, del cadmio e del tellurio minimizzando contemporaneamente le emissioni e il consumo di energia, sotto il vincolo di un costo ragionevole. Le fasi principale quindi sono:

1. la separazione del vetro dai metalli e il riciclo del vetro,
2. la separazione del tellurio dal cadmio e di altri metalli e il recupero del tellurio
3. il recupero del cadmio e il suo riutilizzo

Analizziamo i procedimenti tipici del secondo e terzo punto.

I moduli sono soggetti ad una prima fase di macinazione. Successivamente i frammenti vengono filtrati con una soluzione di acido solforico e perossido di idrogeno in modo da generare una soluzione ricca di cadmio, tellurio, rame e

ferro. La soluzione ottimale dell'acido usato è di 1.0 M di H_2SO_4 con una distribuzione da liquido a solido di 476 mL/kg e di H_2O_2 di 4,8 ml/Kg.

La soluzione è quindi soggetta ad un trattamento in colonna di resina chelante dove vengono rimossi cadmio e ferro.

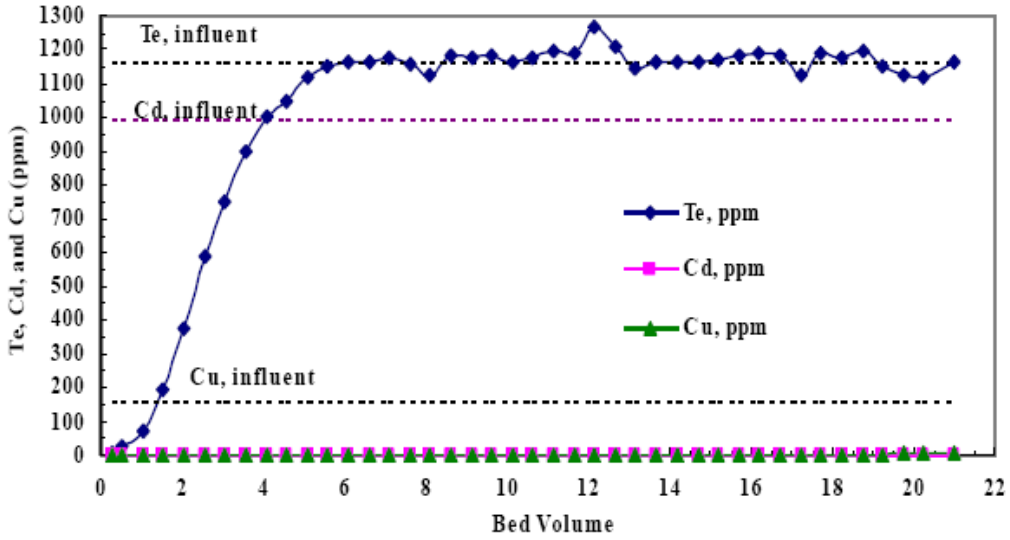


Fig 5.10: Separazione ottimale del Cd e Cu dal Te con la colonna

La colonna a scambio cationico che trattiene il cadmio è sottoposta ad un processo di diluizione con una soluzione mista di acido solforico e solfato di sodio in modo da generare una soluzione ricca di cadmio che è quindi facilmente recuperato tramite elettrodeposizione e quindi generazione di una lamina di metallo. La soluzione contiene dai 15 ai 30 g/L di Cd e concentrazioni dell'ordine del ppm di Al, Fe, Zn, Cu, Pb, Na e Ca.

Sono stati effettuati una serie di esperimenti in scala ridotta per ottimizzare la densità e l'efficienza del processo ed ottenere una deposito stabile di cadmio a un costo d'operazione minore. Questi esperimenti hanno portato alla produzione di lastre di 2-4 cm

La purezza del deposito è determinata dissolvendo parte di questo in acido nitrico e misurando la concentrazione in soluzione. In depositi stabili è così stata determinato un contenuto di cadmio del 99% con una purezza del 99,5%.

Il costo del recupero ê stato stimato considerando una linea con capacità di 5,7 tonnellate al giorno pari a 10MW anno per moduli a efficienza del 9%. Risulta un totale di 10.000 dollari/anno, ripartito come in figura.

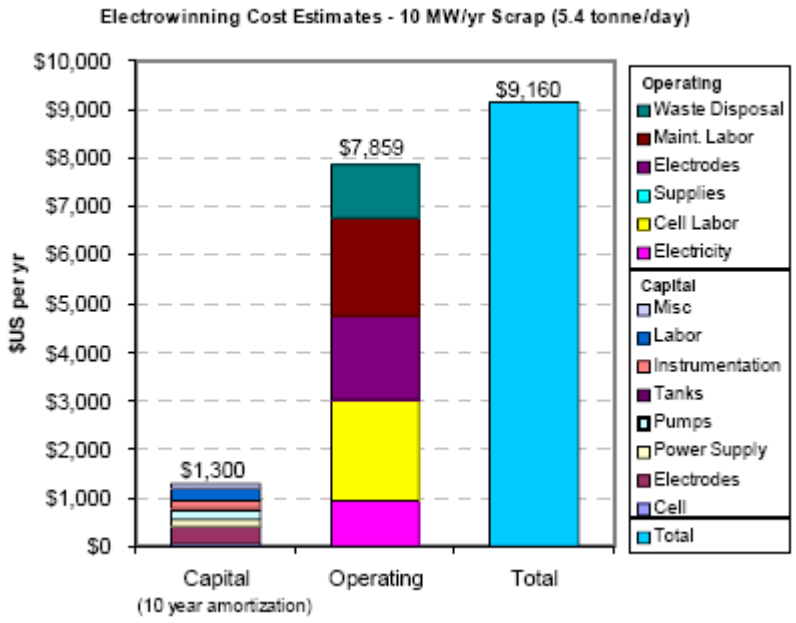


Fig 5.11: Stima dei costi della deposizione elettrica del Cadmio.

Per quanto riguarda il trattamento della soluzione effluente dalla colonna di scambio ionico, abbiamo una concentrazione di circa 1000ppm di tellurio. Per recuperare questo elemento sono possibili vari metodi:

- precipitazione del tellurio come diossido usando idrossido di sodio o carbonato di sodio.
- Precipitazione del tellurio come sulfide di tellurio utilizzando sulfide di sodio
- Riduzione/precipitazione del tellurio come tellurio metallico utilizzando metalli quali zinco o ferro
- Riduzione/precipitazione del tellurio come sale metallico utilizzando metabisulfide di sodio.

In tutti questi processi il tellurio è recuperato come polvere fine.

5.2.2 Pannelli CIS, lo studio del Zentrum fuer Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), Germania, all'interno del progetto SENSE

L'analisi del ZSW si è concentrata nello sviluppo di processi per l'estrazione di metalli rari e/o preziosi dai residui prodotti nella manifattura di moduli CIS intesi sia come scarti della produzione che come rifiuti derivati dalla dismissione.

Per quanto riguarda la tipica composizione di un pannello a pellicola sottile CIS. la maggior parte di materiale è vetro (84%), alluminio e polimeri di incapsulamento. Questo significa che la parte essenziale dei layers fotovoltaici (Mo, Cu, In, Ga, Se, Cd, Zn, S) rappresentano solo una piccola parte dell'intera struttura del modulo (circa 23 g in un modulo di 15 kg/m^2).

E'comunque necessario per motivi di disponibilità dei materiali, economici, legali e politici stabilire dei cicli di materia chiusi. La produzione di rifiuti in un impianto che produce CIS può essere classificata secondo le seguenti categorie:

Miscele di materiale prodotte durante la manifattura come

- Particelle di CISG derivate dagli impianti di evaporazione
- Prodotti intermedi utilizzati (ZnO, ZnO:Al, Mo, In, Ga, Cu)
- Prodotti chimici derivati da cattivi processi di deposizione chimica
- Sabbie di pulitura e detriti
- Miscele di contaminanti

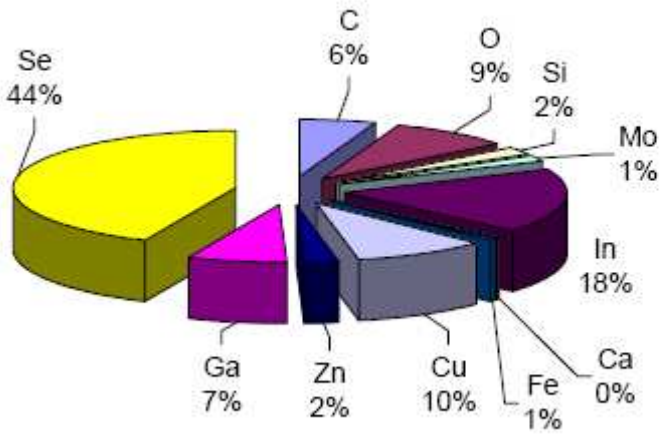


Fig 5.12: Composizione chimica dei rifiuti prodotti durante le operazioni di manifattura

Moduli non completi come

- Moduli in processamento malfunzionanti
- Moduli completi ma con caratteristiche diverse da quelle desiderate
- Moduli danneggiati durante il trasporto e il montaggio

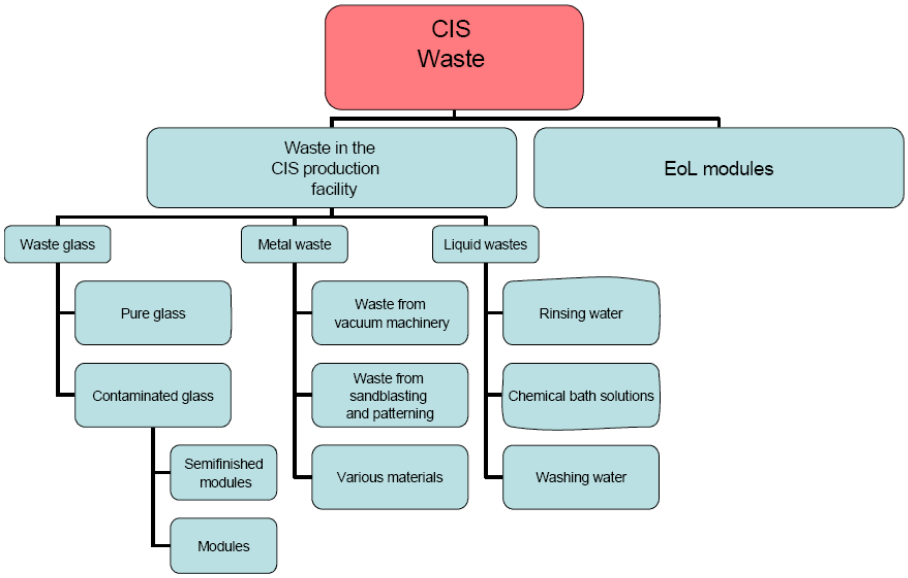


Fig 5.13 Schema di composizione del rifiuto PV CIS

Durante la deposizione e l'evaporazione termica vi è una certa quantità di materiale recuperato successivamente dal rifiuto ad alto contenuto di metalli. Questo recupero è generalmente sotto 75% del totale, compreso tra il 30% e il 70%, dipendendo dal processo stesso, dalle dimensioni del substrato, dal materiale e dall'operato della manodopera. Indipendentemente dalla quantificazione precisa di questa percentuale di recupero è possibile stimare la quantità di metalli nel rifiuto che via via viene rimosso dagli impianti di evaporazione, dallo sputtering, dalle macchine per il disegno laser ecc…e quanto può essere raccolto attraverso la pulitura sottovuoto o altre metodologie appropriate. Per esempio, se si considera un contenuto di 30 tonnellate di indio pari ad un numero di pannelli in grado di generare 1GWp, si stima che l'azienda di produzione utilizza una quantità di indio compresa tra le 50 e le 100 tonnellate come materiale di input. La differenza, ad esempio in questo caso le 20 tonnellate, non vengono consumate e rimangono accumulate nei macchinari da dove devono essere quindi rimosse. La maggior parte di questi rifiuti, ad esempio il vetro pulito o i reflui liquidi contaminati, possono essere trattati con metodi di trattamento reflui già stabiliti per quel tipo di produzione. Altri materiali sono invece più specifici e devono invece essere riciclati con apposite metodologie. Alcune delle frazioni di rifiuti possono spesso essere trattate insieme. Il vetro contaminato, i moduli danneggiati semilavorati o a fine vita possono per esempio essere raccolti e processati secondo trattamenti tradizionali

Questi trattamenti devono essere sviluppati di forma tale che l'output conseguente sia una frazione di vetro pulito e una frazione ricca di metalli che può essere successivamente combinata con altre frazioni simili, provenienti dalla ripulitura sottovuoto, Dal punto di vista del contenuto di metalli preziosi questa frazione è sicuramente la più richiesta. In una visione a lungo termine è importante sviluppare tecniche che prendano in considerazione l'intero modulo, vista la futura prospettiva di un notevole aumento di volume e quindi di capacità dell'industrie di CIS.

All'interno del progetto SENSE sono stati trattati i rifiuti sia provenienti dai macchinari che da moduli dismessi (EndOfLife modules). E`stato quindi possibile stabilire un flusso di processo dove sono considerati i trattamenti di entrambe le tipologie e in fase finale la separazione e la ripulitura dei metalli preziosi.

Esistono due processi principali che competono all'estrazione dei metalli da una miscela: pirometallurgicamente e idrometallurgicamente. Questi due processi possono essere combinati in vario modo. Nello studio proposto si sono considerati più favorevoli quei processi che avvengono idrometallurgicamente ovvero caratterizzati da processi chimici a umido, quali dissoluzione, precipitazione, separazione, elettroplaccatura, cementazione.

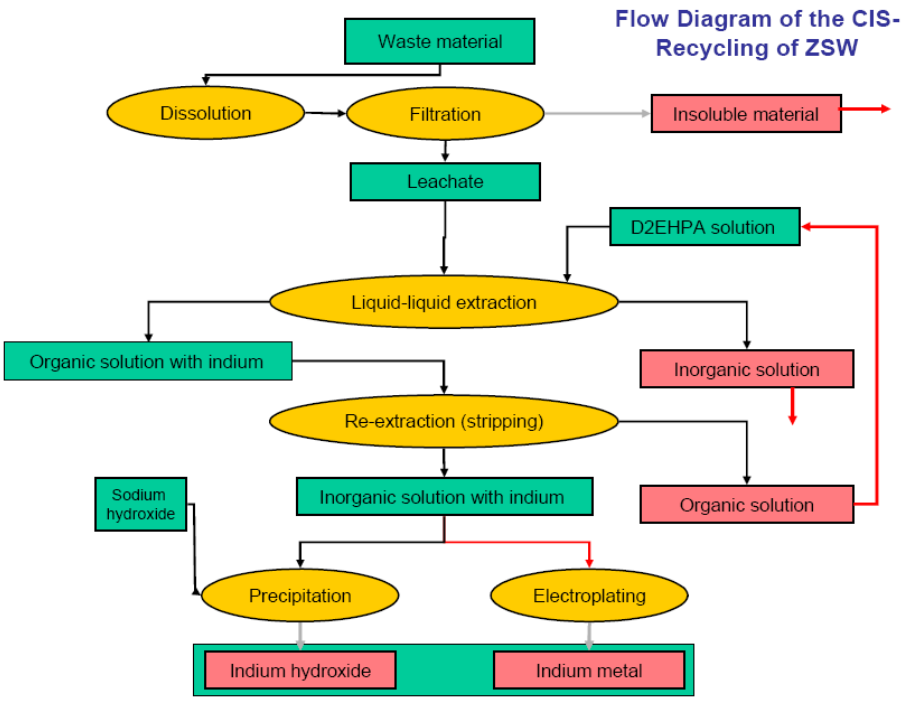


Fig 5.13 Diagramma di flusso del processo di riciclo di pannelli CIS della ZSW

Nella figura sono evidenziati le fasi di un processo che è stato sviluppato e che si è riscontrato essere conveniente per l'estrazione di indio, gallio, e selenio dai

rifiuti ricchi di metallo e dalle frazioni contenenti metalli dei moduli riciclati. Un rifiuto solido ad esempio raccolto all'interno degli impianti di evaporazione e sputtering è in primo luogo omogeneizzato e ridotto a convenienti dimensioni tramite fresatura e setacciatura. Il materiale è quindi dissolto in un acido ossidante, la soluzione filtrata e la parte insolubile è rimossa. In una prima estrazione liquido-liquido l'indio viene estratto e trasferito ad una soluzione organica mentre gli altri elementi rimangono in quella inorganica che viene quindi trattata al fine di estrarre il gallio e il selenio. Successivamente la soluzione organica contenente indio viene strippata in modo che l'indio è trasferito nuovamente in una soluzione acida inorganica. A questo punto può essere precipitato come idrossido di indio sufficientemente puro o depositato come metallo attraverso elettroplaccatura. Entrambe le possibilità possono essere ulteriormente purificate in-situ o vendute ad una compagnia tradizionale di raffinazione di metalli.

Dalla prima soluzione inorganica si può estrarre selenio per semplice precipitazione attraverso l'aggiunta di solfito di sodio o anidride solforica. Per l'estrazione del gallio è necessaria una ulteriore estrazione (estrazione liquido-liquido o scambio ionico).

In tutto il processo è comunque necessario stabilire e verificare che i cicli di materia siano effettivamente chiusi.

Solutionprocess	
HNO_3 65 % [l]	5
Deionised Water	15
Heat [kWh]	2.44
Residuals(Si-C etc.) [g]	295
Extraction	
D2EHPA [l]	6
Toluol [l]	14
Back-extraction	
8 M HCl [l]	20
Precipitation of $In(OH)_3$ (HCl)	
NaOH 32% [l]	14.40
Output $In(OH)_3$ (Indium content) [g]	178.2
Precipitation of Selenium from etching liquor (HNO_3)	
Natriumsulfite [g] Na_2SO_3	696
Output red Selenium [g]	435.6
Precipitation $Ga(OH)_3$ from etching liquor (HNO_3)	
NaOH 32% [l]	6
Output Ga(OH)3 (Galliumcontent) [g]	69.3

Tab 5.3: analisi qualitativa degli esperimenti eseguiti per il riciclo di 1Kg di materiale ingressato (proveniente dai rifiuti di produzione)

5.2.3 Recupero del tellurio e dell'indio, le ricerche del progetto europeo LIFE Environment program

In generale è stato verificato che sono possibili due strategie per il riciclaggio di moduli intatti o danneggiati: una strategia è caratterizzata da trattamenti idromeccanici, l'altra da trattamenti termici.

Le fasi principali comuni ad entrambe sono fondamentalmente:

- distruzione del laminato
- separazione dei semiconduttori dal vetro
- arricchimento dei materiali semiconduttori
- riutilizzo dei materiali semiconduttori riciclati per la produzione di nuovi moduli fotovoltaici

Dovendo considerare la possibilità che i materiali semiconduttori contengano sostanze pericolose quali il cadmio è necessario progettare dei cicli chiusi. Lo sviluppo quindi di tecnologie di riciclaggio dei moduli fotovoltaici thin film, basate su processi idromeccanici possono favorire una riduzione considerevole dell'ammontare di sostanze chimiche utilizzate.

Per quanto riguarda i moduli che presentano vetro intatto si può procedere ad un trattamento termico per separare le varie lamine. Successivamente si può procedere alla separazione dei layers semiconduttori attraverso un processo di blasting ovvero di rottura meccanica.

Per quanto riguarda i moduli in frammenti si prosegue con fresatura e macinatura a cui segue la rimozione dei layer semiconduttori attraverso un processo idromeccanico (attraverso per esempio un mixer Eirich). La separazione tra i frammenti di CIS o CdTe è quindi fatta con processi quali la flottazione.

Il blasting sottovuoto è una tecnica che utilizza la pressione dell'aria contrapposta al vuoto. In una porzione limitata della superficie si crea il vuoto e in questa stessa porzione il mezzo di blasting colpisce la superfice con un'elevata energia. Successivamente il mezzo di colpimento viene evacuato con il materiale del thin film tramite una ripulitura industriale in assenza di pressione. In questo modo viene controllata l'emissione di polveri ed è possibile chiudere il ciclo del mezzo di colpimento. Quest'ultimo è stato studiato affinché sia formato da materiale sufficientemente abrasivo e riutilizzabile più volte. Si possono quindi usare sfere di vetro, di ossido di alluminio o di polvere di ferro.

Il materiale polverizzato è quindi trattato in mixers di differenti misure e tipologie di miscelazione. I parametri di processo come ad esempio la velocità di rotazione, il volume ottimo trattabile, il contenuto di acqua e la durata del trattamento sono stati testati e ottimizzati.In questo processo quindi il layer di semiconduttori è separato dal vetro frontale con forze di frizione e di taglio esercitate sulla superficie delle particelle senza aggiunta ulteriore di prodotti chimici. Il materiale risultante lavato e setacciato (< 150 μm) viene quindi arricchito per flottazione.

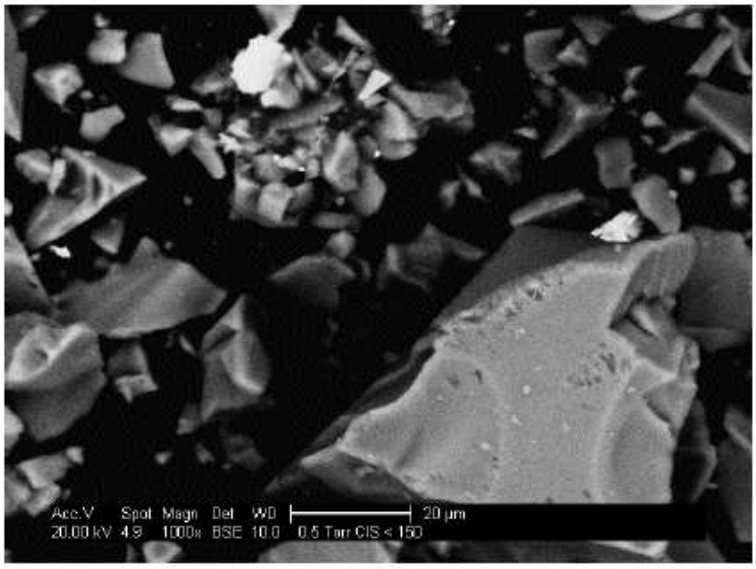


Fig 5.14: Frammenti di CdTe < 150 μm

Quest'ultimo procedimento è utilizzato per separare il materiale semiconduttore dagli altri residui. Si misura il potenziale del CdTe, per esempio, e del vetro e si ottimizzano i parametri di flottazione di conseguenza.

Il materiale arricchito è quindi sottoposto ad una ulteriore purificazione in modo da raggiungere i parametri di purezza richiesti dalla produzione.

5.2.4 Riciclo del CdS

Una delle più importanti tecnologie applicabili ai moduli CIGS è l'introduzione di un bagno chimico per la deposizione del layer di CdS. Il layer di CdS è utilizzato come partner di tipo n nella eterogiunzione dei pannelli a film sottile di $CuIn_{-x}Ga_xSe_2$ (CIGS) ed è normalmente depositato tramite una tecnica di deposizione con bagno chimico (CBD). Questa tecnica presenta notevoli benefici quali:

- La deposizione CBD del CdS permette un miglior controllo delle irregolarità superficiali che si creano sulla superficie cristallina del materiale assorbente

- Il CdS permette una buona protezione contro i danneggiamenti e le reazioni indesiderate che possono sorgere nel processo di deposizione dello ZnO
- Il bagno chimico rimuove tutti gli ossidi naturali che si possono sviluppare nella superficie della pellicola e ristabilisce quindi la positivistá della carica superficiale
- Il layer del CdS riduce la velocità di ricombinazione superficiale e migliora le caratteristiche performative

Gli svantaggi connessi al CBD sono il basso guadagno in termini di materiale raccoglibile e la produzione di una quantità relativamente consistente di rifiuti tossici che causa un aumento di costi sia in termini economici-di produzione che in termini ambientali. Questi problemi possono essere notevolmente ridimensionati attraverso il riciclo dei prodotti di reazione del processo CBD per la formazione di CdS. I vantaggi del riciclo sono sostanzialmente:

- Riduzione della quantità dei reflui liquidi ovvero un risparmio considerevole in termini di costi di produzione. Il trattamento dei residui liquidi è in infatti una delle operazioni a maggior costo nella produzione di celle a film sottile CIGS.
- Riduzione dei composti chimici richiesti come materia prima

Il CBD si attua fondamentalmente attraverso questa reazione principale:

$$[Cd(NH_3)_n]_2+ + SC(NH_2)_2 + x\ OH^- \rightarrow CdS + n\ NH_3 + \text{other reaction products}$$

Sono state eseguite una serie di deposizioni per migliorare il guadagno in termini di reazione e ridurre drasticamente i residui attraverso il riutilizzo dell'ammoniaca e della tiurea non reagita.

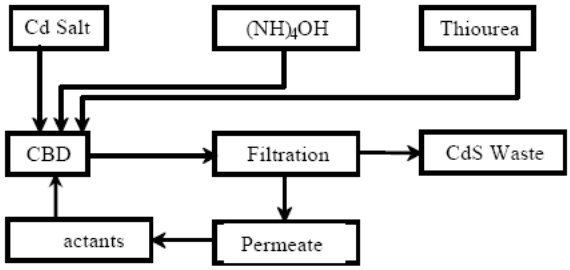


Fig 5.15: riutilizzo dei residui di CBD

Il CdS precipitato è separato dalla soluzione del CBD attraverso una ultrafiltrazione e il permeato che contiene ammoniaca e tiurea viene riutilizzato in un nuovo processo di CBD. Si sono determinati i quantitativi di idrossido di ammoniaca e tiurea necessari ad una nuova deposizione del CdS attuata nelle stesse condizioni dell'originaria (materia non riciclata). Si prevede quindi che l'intera quantità circa di $CdSO_4$ è consumata in quanto la quantità di tiurea è circa 100 volte quella del $CdSO_4$. E`quindi possibile aggiungerne la stessa quantità 0,015 M alla miscela permetata dalla filtrazione, quindi riciclarla e riutilizzarla..

Utilizzare permeato riciclato provoca comunque una diminuzione del grado di crescimento del CdS dopo un certo numero di cicli operati perché si assiste ad un consumo di tiurea e ioni idrossido con conseguente cambio della cinetica di reazione, parallelo all'arricchimento dei prodotti di idrolisi della tiurea e conseguente cambio di pH. Si è analizzato che si può soluzionare questo inconveniente operando un aggiustamento dei reagenti tra due cicli successivi

Il pH di una soluzione non riciclata è infatti 11,7. Questo pH può essere mantenuto constante aggiungendo ogni volta $(NH)_4OH$ dopo che la soluzione è stata filtrata.

Soluzione di CBD	Valore del pH prima	(NH)4OH per un pH di 11.7 (ml)	1.5M thiourea (ml)	Tempo di deposizione (minuti)
vergine	0	141	40	4
Primo ricilo	11.6	30	16	8
Secondo riciclo	11.5	50	16	35
Terzo riciclo	11.4	70	16	60

Tab 5.4: valori del CBD con quantità di tiurea costanti

Soluzione di CBD	Valore del pH prima	(NH)4OH per un pH di 11.7 (ml)	1.5M thiourea (ml)	Tempo di deposizione (minuti)
vergine	0	141	40	4
Primo ricilo	11.6	30	16	4
Secondo riciclo	11.5	50	24	4
Terzo riciclo	11.4	70	32	5 e 30"

Tab 5.5 valori del CBD con quantità ottimizzate di tiurea

Si è analizzato inoltre otticamente la morfologia del CdS ottenuto da una soluzione “vergine”e da una soluzione riclata. Si è potuto quindi confermare la similarità prevalente tra le morfologie dei grani delle due superfici.

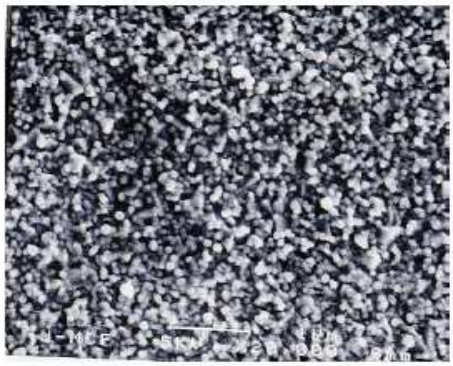
 1	2
1.Morfologia della pellicola di CdS con soluzione vergine	2.Morfologia della pellicola di CdS con soluzione riciclata

Fig: 5.16 Morfologia CIS di una pellicola riciclata e una vergine

5.3 Ciclo di vita del vetro dei pannelli fotovoltaici

Un pannello fotovoltaico è come già visto composto in forma generica da una serie di celle fotovoltaiche (o film sottile) incapsulate in un materiale plastico elastico (EVA) e collocate quindi tra un vetro piano anteriore e un lato posteriore plastico (tedlar). Il vetro piano utilizzato nella struttura dei moduli è a basso contenuto di ferro, in modo da permettere una eccellente captabilità dei raggi ultravioletti e infrarossi, una resistenza alle alte temperature e la capacità di operare anche in condizioni climatiche estreme.

5.3.1 Fabbricazione della placca di vetro

Il processo di fabbricazione può essere riassunto nei seguenti passi:

- dopo essere stata pesate e dosificate le materie prime (diossido di silicio libero di ossido di ferro o con contenuto minore di 0,003%, carbonato di sodio, carbonato di calcio e carbonato di magnesio) vengono triturate e opportunamente dimensionate
- Mescolamento: le materie prime vengono omogenizzate in un miscelatore chiuso con aggiunta di un 2-6% in volume di acqua
- Disseccamento e preriscaldamento: il mix così ottenuto viene seccato attraverso l’uso di una corrente di aria secca (dai 100ºC ai 106ºC) e quindi preriscaldato ad una temperatura di 300ºC attraverso un gas ad alte temperature prodotto dai processi di combustione del forno.

- Fusione: I componenti solidi entrano quindi in una fornace che generalmente utilizza olio combustibile. In un primo momento le materie prime fondono e reagiscono a temperature cha vanno da 400ºC fino a 1050ºC, ottenendosi quindi una massa vitrea liquida a 1300ºC che presenta numerose bolle di diossido di carbonio. Successivamente, raggiunti i 1500ºC le bolle arrivano in superficie liberando i gas.
- Tempramento e stiramento: il vetro ottenuto viene raffreddato lentamente attraverso un sistema di refrigerazione con acqua e una ventilazione costante. Contemporaneamente attraverso una macchina di stiramento viene dispersa e stirata la pasta vetrosa.
- Raccolta: le lamine vengono quindi introdotte in un forno di ricottura dove viene applicato un nuovo salto termico e un brusco raffreddamento con il fine di eliminare tutte le discontinuità superficiali
- Conclusione e taglio: le lamine vengono quindi pulite con sabbia per le disomogeneità consistenti e con ossido di selenio per quelle più fini. Attraverso strumenti a punta diamantata si marcano quindi le lamine e si applicano degli sforzi di trazione in modo da provocare la rottura desiderata.

5.3.2 La gestione dell'end-of-life del pannello di vetro

Una volta che il pannello è arrivato a fine vita e vengono separate le varie componenti si pone il problema del riciclo di queste e quindi anche della parte vetrosa. La dismissione può quindi avvenire secondo due linee:

- Smaltimento in discarica secondo le normative riguardante la gestione di rifiuti inerti
- Recupero per l'ottenimento di nuovi prodotti.

E' stato dimostrato anche in ambiti differenti a quelli dell'industria PV che il riciclo del vetro è una valida alternativa sia da un punto di vista ambientale che a livello di consumo energetico e di materia.

Il vetro utilizzato nell'industria PV presenta per necessità ottiche un basso grado di impurità e quindi può essere impiegato al 100% come materia prima anche successivamente al riciclo.

Normalmente il vetro che forma parte del pannello è accompagnato da una lamina di EVA e si potrebbe supporre che questo incida sul prodotto di riciclo. In realtà l'EVA ha un punto di fusione di molto minore rispetto a quello del vetro (76º per

l'EVA, 1500-1600º per il vetro) e questo fa si che il polimero si decomponga in un momento antecedente la fusione del vetro, e che venga trattato a parte come residuo gassoso.

Per quanto riguarda il vetro, una volta che sia stato separato dalla cella, deve essere triturato in frammenti di diametro non minore ai 25mm. Questi frammenti passano poi a una serie di filtri che trattenendo la polvere evitano che si volatizzi con i gas di combustione.

La polvere viene quindi estratta dai filtri tramite lavaggio con acqua e miscelamento, quindi decantata e posta a seccare.

Una volta seccato il materiale può ritornare all'inizio del ciclo ovvero può poi essere fuso come materia prima insieme ad una percentuale di materia vergine che normalmente è circa il 20% del totale.

Si considera quindi il bilancio di materia e di energia, per quanto riguarda il vetro, comparando il ciclo di vita di un pannello tradizionale e di uno ottimizzato con riciclo del vetro stesso.

Pannello tipologia Siemens SP75, 7000g	Con riciclo vetro	Senza riciclo vetro
Materie prime, g		
$MgCO_2$	33	165
SiO_2	393	1965
$CaCO_2$	113	565
$NaCO_3$	137	685
H_2O	26	140
Processo di fabbricazione (output), g		
CO_2	60	298
SiO_2 e altre polveri	56	281
Forno (input)		
Combustibile	725 g	725 g
Aria	1694 g	1694 g
Energia	3,02 KWh	3,02 KWh
Materiale recuperato, g		
Vetro	588	0

Tab 5.6: Bilancio di materia e energia nella produzione della lastra di vetro in un pannello PV, confronto tra vetro riciclato e non

E’ evidente il vantaggio connesso al riciclo del vetro, sia da un punto di vista ambientale, diminuiscono infatti le emissioni di diossido di carbonio e diossido di silicio, sia per il risparmio di materie prime e in termini economici di costo derivato dallo smaltimento in discarica.

Capitolo 6

Fenomeni di degradazione nelle installazioni fotovoltaiche

Introduzione

In quest'ultimo capitolo si è cercato di enumerare alcune cause comuni di degradazioni delle diverse tecnologie di PV.
Queste degradazioni provocano o influiscono sulla possibilità di dismissione e quindi riciclo dei moduli stessi.
Le informazioni consultate derivano maggioritariamente da studi su campo delle installazioni più antiche europee ed americane. Sono quindi informazioni attendibili ma parziali in quanto la vita media di un generico pannello è raramente inferiore al tempo di installazione a cui risalgono i sistemi più antichi.
Inoltre è da sottolineare come i risultati riguardano sopratutto moduli cristallini, di più antica applicazione e sono invece carenti per quanto riguarda le applicazioni relativamente recenti quali CdTe e CIS.CIGS.
I moduli fotovoltaici sono sistemi di componenti che convertono la radiazione solare in elettricità. Una volta stabilite le funzioni del pannello è necessario studiare quindi le ulteriori caratteristiche operative e di design quali sicurezza, costi effettivi, riproducibilità e durata di tali caratteristiche. Lo studio dell'applicabilità di un sistema di produzione fotovoltaico richiede un conoscimento approfondito dello schema di disegno, dell'ambiente in cui si opera, dei meccanismi che provocano danneggiamenti e della durata del prodotto fino al raggiungimento del guasto.
Si definisce un guasto come il momento in cui il prodotto o il sistema termina di operare secondo le funzioni richieste.
La prima funzione di un impianto fotovoltaico è sicuramente quella di produrre in forma sicura potenza elettrica utilizzabile.
Essendo un modulo o un'installazione composta da un congiunto di elementi può succedere che la caduta delle caratteristiche di performance dovuta a guasti e/o degradazioni, non sia immediatamente riconosciuta. Il disegno di sistema infatti può in alcuni casi mascherare, per esempio in un generatore composto da più moduli, la degradazione di uno di questi.

D’altra parte è anche possibile che il guasto di un solo pannello comprometta significativamente l’operato dell’intero sistema di generazione.

6.1 Degradazione di un modulo

Le informazioni sulle possibili degradazioni di un modulo sono state raccolte a partire dagli anni ’70 anche se in forma non coordinata tra le varie realtà produttive e di ricerca presenti sul campo.Un recente studi del laboratorio americano NREL suggerisce una perdita performativa sia dei moduli singoli che delle installazioni multiple, di Si monocristallino, dello 0,7% annuo, in primo luogo connessa alle perdite di intensità di corrente a circuito chiuso causate dall’assorbimento di raggi UV vicono o sulla superficie silicea. Un altro laboratorio statunitense, LEEE, riporta percentuali di degradazione comprese tra lo 0,7% e il 9,8% nel primo anno e 0,7%-4,9% nel secondo.

La mancanza di coordinazione per quanto riguarda le informazioni sulle performance non è comunque l’unico problema nella comprensione dei fenomeni di degradazione. Lo sviluppo rapido di nuove pratiche di produzione e le differenze sostanziali tra le tecnologie PV rendono queste informazioni difficili da uniformare.

Si può per esempio considerare la degradazione come relativa a quattro categorie:

1- Guasto dei componenti
2- Diminuzione della potenza generata
3- Guasto del modulo
4- Limitazioni della vita utile dovute al logoramento atmosferico

Altri studi, come per esempio quelli operati dal centro Sandia, U.S.A, raggruppano invece le degradazioni osservate in cinque gruppi principali:

1- Degradazione della struttura di sostegno
2- Perdita di adesione
3- Degradazione delle interconnessioni tra celle e/o tra moduli
4- Degradazione delle caratteristiche dei semiconduttori
5- Degradazione dovute ad intrusioni di umidità

Una degradazione di un modulo che rientri in queste categorie porta una perdita di efficienza ma non necessariamente ad un guasto e quindi è possibile che il modulo o il sistema continuino nella propria funzione.

6.1.1 Degradazione della struttura

La degradazione della struttura che contiene il modulo può avvenire quando il laminato che la costituisce o i materiali generici che ne fanno parte si degradino durante il normale funzionamento. Un esempio può essere la rottura del vetro, il breakdown dielettrico, il guasto di un diodo bypass, la decolorazione dell'incapsulamento, la rottura o la delaminazione del foglio posteriore. Danni di questo tipo possono provocare guasti permanenti nel funzionamento che possono a loro portare a danni secondari a livello di dispersione di materiali pericolosi o perdita di funzioni secondarie, ad esempio nel caso che il pannello costituisca una parte del tetto o di una finestra di un edificio.

Moduli che incorrono in danni al contenitore introducono la possibilità di difetti nel collegamento a terra o un'eccessiva perdita di corrente.

Inoltre possono provocare l'entrata di umidità nel circuito che influenza l'insorgere di corrosione elettrochimica.

6.1.2 Degradazione dell'aderenza

La delaminazione è definita come il breakdown dei limiti tra i layers che costituiscono la parte laminata del modulo.

Esperienze di campo hanno dimostrato che la delaminazione frontale tra gli interfaccia vetro/incapsulamento e cella /incapsulamento sono più comuni della delaminazione del lato posteriore. La delaminazione frontale provoca lo sganciamento ottico dei materiali che trasmettono la luce solare alle celle con conseguente caduta dell'efficienza. La delaminazione posteriore può causare una interruzione dei meccanismi di dissipazione del calore e aumento delle possibilità di ritorno del calore verso la cella. Una cella che opera ad alte temperature può portare a una caduta delle performance.

La delaminazione contribuisce ad aumentare a più di 30°C la differenza tra il punto più caldo e il resto del modulo riducendo infatti l'efficienza di trasmissione di calore della parte delaminata.

6.1.3 Degradazione delle interconnessioni

La degradazione delle interconnessioni in un modulo cristallino avviene quando il collegamento tra i filetti e la cella o tra filetto e filetto cambia a livello di struttura e/o geometria. Il cambio della struttura del collegamento avviene come risultato di un raggruppamento dei metalli di saldatura che provoca la formazione di granuli

metallici che rallentano il lavoro termomeccanico, aumentando la possibilità di rottura nell'intorno stesso del granulo e quindi un danneggiamento della struttura.
Un cambio nella geometria provocato da una riduzione del lavoro termomeccanico riduce i numero di collegamenti saldati ridondanti provocando un abbassamento delle performances. Questo provoca un aumento di resistenze in serie perché la corrente è costretta a circolare in un numero ridotto di filetti.
Questo tipo di problemi possono portare all'insorgenza di resistenze in serie nel circuito elettrico, di sviluppo di calore e hot spots locali che causano la combustione della saldatura stessa, del foglio polimerico posteriore e dell'incapsulamento.
La degradazione delle interconnessioni in un modulo thin film è evidentemente differente. Osservazioni sul campo hanno dimostrato la possibilità di possibili mancanze di continuità tra i filetti di interconnessione alla scatola di giunzione con i cavi e la matrice della cella. Questo è un punto discretamente vulnerabile di saldatura che può facilmente essere soggetto a stress termomeccanico durante i normali cicli termici diari.

6.1.4 Intrusione di umidità

L'entrata di umidità all'interno dello strato posteriore del modulo o attraverso i differenti strati laminati causa corrosione e aumento di perdite di corrente.
I processi corrosivi attaccano la metallizzazione della cella nei moduli cristallini nel layer semiconduttore dei thin film, con conseguente abbassamento delle performance elettriche.
La ritenzione di umidità nella struttura di un pannello può aumentare la conduttività elettrica dei materiali e questo causa perdite di corrente e ulteriori cadute di efficienza.
L'intrusione di umidità è anche collegabile alla perdita di adesione tra le superfici dei vari layer.
Combinata con i danneggiamenti strutturali può provocare pericolose inconvenienti alla sicurezza quali situazioni di alta tensione.

6.1.5 Degradazione delle caratteristiche dei semiconduttori

Per quanto riguarda i materiali semiconduttori dei moduli cristallini attualmente si è raggiunta una certa stabilità dovuta alla stabilità intrinseca del materiale. Ad ogni modo esperienze sul campo hanno individuato come causa primaria delle

degradazioni meccanismi esterni alla cella, quali quelli che occorrono nei punti di saldatura, nell'incapsulante, nelle interconnessioni.

La degradazione della luce indotta iniziale (LID) è uno dei pochi cambiamenti che possono coinvolgere semiconduttori silicei. L'effetto LID è limitato alle prime ore di esposizione di un modulo alla luce e risultano essere un 1-5% della perdita della corrente di cortocircuito.

Un'altra forma di degradazione delle celle cristalline è il risultato della diffusione chimica dopante sulla superficie della cella stessa in fase di processamento. Alte concentrazioni di fosforo possono provocare una perdita di forza di adesione nell'interfaccia cella/incapsulante.

Infine naturalmente la rottura meccanica della cella e la conseguente isolamento elettrica causano perdite di performance.

Per quanto riguarda la stabilità del Si amorfo nonostante si sia studiato a lungo la tendenza a diminuire, non esiste ancora una comprensione completa del fenomeno.

Studi di impianti funzionanti già da alcuni anni hanno dimostrato corrosione elettrochimica in quei moduli che presentano ossido trasparente conduttivo (TCO) depositato nello strato di soda-limo sopra il vetro.

E' noto comunque che il processo di corrosione è aumentato dalla migrazione del sodio dalla pasta vetrosa, dalla presenza di vapore acqueo e di correnti interne.

Per quanto riguarda i moduli di CdTe e CIS sono ancora in atto studi coordinati e organizzati sul grado di stabilità.

Conclusioni

I moduli fotovoltaici sono in questo momento non solo definitivamente un'alternativa possibile alla produzione di energia rinnovabile ma anche un prodotto economicamente stabile e realizzabile su vasta scala. L'età media stimata è di più di 25 anni praticamente senza necessità di manutenzioni o ulteriori investimenti, un tempo che supera molte delle attuali tecnologie generiche e in special modo di produzione di energia. Alla fine di questo periodo è possibile verificare un volume considerevole di rifiuti costituito proprio dai moduli in dismissione ma anche in misura molto minore dagli scarti di produzione che si vengono ad accumulare.

Attualmente è possibile dismettere i pannelli in discarica senza rischi ingenti di impatti ambientali quale l'inquinamento del suolo o delle acque grazie all'elevata stabilità e resistenza agli attacchi esterni dei materiali.

Ma in termini economici, etici e politici è possibile pensare ad altre soluzioni. Già ora alcune delle più avanzate aziende di settore, ma anche in generale in quegli Stati dove il fotovoltaico è una realtà diffusa da ormai alcuni anni, si stanno sviluppando tecniche e ricerche sulle possibilità di riciclo e recupero dei materiali dei pannelli.

L'attenzione di questi studi è rivolta sia ad un recupero dei metalli in termini di processi chimici e termici che all'ideazione di design che possano assimilare sin dal principio l'idea di recuperabilità. Ovvero, semplificando, si può dire che sono studiati e applicati due tipi di interventi.

Uno, di disegno, che si attua dall'inizio e che quindi presuppone una volontà presente sin dalla fase di progettazione.

L'altro, di riciclo, interviene prevalentemente in fase di fine vita e deve essere ben coordinato con la produzione stessa.

Il mezzo tramite il quale è possibile studiare le differenti alternative, quindi i punti deboli della produzione e le migliorie possibili, è sicuramente il metodo LCA (Life Cycle Assessment, analisi del ciclo di vita).

Se il metodo LCA è oggi un ottimo strumento di studio dei processi in molti altri campi, è necessario adeguarlo e uniformarlo il più possibile allo studio del fotovoltaico non solo in termine di produzione di energia (solare) ma di produzione di prodotto (il modulo).

E’ da sottolineare come il problema, benché prevalentemente a lungo termine, del rifiuto fotovoltaico è selezionato e proposto praticamente solo per iniziativa di imprese PV o centri di ricerca ma che non esiste tuttora una specifica volontà politica e amministrativa che si traduca in un apparato normativo specifico e competente.
Un altro punto debole dall’analisi possibile ma indipendente dalle volontà politiche o dalle sensibilità dei produttori è che queste tecnologie sono effettivamente molto recenti. Questo provoca una carenza di dati sul lungo periodo che possano dare informazioni omogenee sull’effettiva durabilità e sostenibilità dei moduli. Inoltre le ricerche nel campo dei nuovi materiali e nuove tecniche sono in cosi rapido sviluppo che risulta difficile raccogliere dati su una vasta scelta di campioni omogenei,
Esistono comunque dei progetti europei che stanno proponendo e studiando il tema del riciclo, dell’eco-design e dell’LCA.
Si stanno inoltre creando delle reti di aziende con l’obiettivo di accomunare i mezzi e le politiche di recupero dei pannelli EoL quali a livello europeo PV-Cycle.

L’energia solare, se sarà effettivamente una delle maggiori alternative del futuro all’uso tradizionale di prodotti fossili, deve essere vincente sulle altre tecnologie in molti sensi. In termini di efficienza, quindi di affinamento della tecnica, in termini di inquinamento provocato, in termini di competitività e di consumo di materiali. Ma, sopratutto nel momento della comparazione con le altre forme di produzione, deve essere in grado di dimostrare che, in ogni senso possibile, **il fotovoltaico non consuma energia ma la produce.**
Il riciclo e la gestione in generale dell’end of life dei moduli, fa parte proprio di questa visione.

Alcune valutazioni personali

Ritengo necessario sottolineare alcuni punti che hanno caratterizzato questa ricerca e alcune considerazioni derivate:

- Il materiale presente per quanto riguarda tecniche di riciclo e di recupero dei pannelli fotovoltaici è incredibilmente scarso e difficilmente recuperabile.
- La maggior parte del materiale è costituito da ricerche delle aziende stesse, soprattutto spagnole e tedesche, che hanno già sviluppato linee di produzione che contemplano anche il riciclaggio.
- I centri di ricerca non connessi con le aziende sono prevalentemente americani e operano studi su commissione.

Questo significa che il coinvolgimento del settore pubblico, quindi la reperibilità del materiale ma anche l'obiettività delle ricerche e dei risultati, è per lo più assente.

A livello legislativo non esiste nessuna norma specifica sulla gestione dell'end of life di una tecnologia così tanto pubblicizzata e divulgata di cui non si può non preoccuparsi nel momento della dismissione.

Se questo problema è sufficientemente evidente in Europa, a livello nazionale italiano lo è ancora di più.

Non è stato, infatti, possibile studiare la tematica della dismissione dei pannelli solari su materiale di provenienza italiana, pubblica o privata. Questo dimostra a mio parere una lacuna che deve essere al più presto colmata in un paese dove le emergenze rifiuti sono quanto mai un problema attuale.

Personalmente credo che il fotovoltaico possa essere una soluzione seppur parziale al problema energetico (inteso in tutte le sue possibili accezioni) mondiale ma che deve essere presentato come sostenibile in tutti gli aspetti per essere definitivamente accettato.

Il testa a testa, nel dibattito tra le emergenti energie alternative, con il nucleare può essere vinto proprio attraverso una onesta ed efficace analisi di tutto il ciclo di vita e soprattutto nel proporre una soluzione agli scarti e ai residui; una soluzione che il solare, al contrario del nucleare, è in grado potenzialmente di offrire.

Bibliografia

Capitolo 1

FOTOVOLTAICI FV , Artech Publishing, artt. vari

ILSOLEATRECENTOSESSANTAGRADI, Bollettino ISES Italia, artt. vari

Marco Sala, Lucia Ceccherini Nelli "Tecnologie Solari" Alinea, Firenze 1993

S. Li Causi, S. Castello "Principi e tecnologia del fotovoltaico" Le Scienze (quaderni) Giugno 1997

Paolo Frankl, Emanuela Menichetti, Marco Raugei “Final Report on technical data, costs and life cycle inventories of PV applications”, Ambiente Italia, sEttembre 2004

EPIA (2006): EPIA, Greenpeace, solar generation report, september 2006

EREC (2007): Energy [r]evolution -A sustainable World Energy Outlook. Global Energy Scenario Report, January 2007.

Capitolo 2

Alsema, E. A. Energy Pay-back Time and CO2 Emissions of PV Systems. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2000, *8*, 17–25.

Hynes, K. M.; Baumann, A. E.; Hill, R. *An Assessment of the Environmental Impacts of Thin Film Cadmium Telluride Modules based on Life Cycle Analysis*. Presented at the IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Conversion (WCPEC), HI, 1994; pp 958–961.

de Wild-Scholten, M. J.; Alsema, E. A. *Environmental Life Cycle Inventory of Crystalline Silicon Photovoltaic System Production–Status 2005/2006*; ECN: Petten, March, 2007.

Fthenakis, V. M.; Fuhrmann, M.; Heiser, J.; Lanzirotti, A.; Fitts, J.; Wang, W. Emissions and encapsulation of cadmium in CdTe PV modules during fires. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2005**, *13*, 713–723.

Fthenakis, V. M.; Kim, H. C. *Energy Use and Greenhouse Gas Emissions in the Life Cycle of CdTe Photovoltaics*. Presented at Materials Research Society Symposium, Boston, MA, Nov. 2005; 0895-G03-06.

Fthenakis, V. M. Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production. *Renew. Sust. Ener. Rev.* 2004, *8*, 303–334.

E.A. Alsema, Environmental Aspects of Solar Cell Modules - Summary Report, Report nr. 96074, Utrecht University, 1996.

Surek, T., C. Cameron, “Energy Payback: Clean Energy from PV”, PV FAQs NREL/Sandia, 1999

Nieuwlaar, E., E. Alsema, eds., Environmental Aspects of PV Power Systems , IEA PVPS Task 1 Workshop, Utrecht, The Netherlands, June 1997, UNSW, Dec 1997

Hay, K., et al, “Comparison of Solar Cell Production Technologies through their Economic Impact on Society”, 15th IEEE PV Specialists Conference, 267-272, Kissimmee, FL, 1981

I E A, PVPS annual report 2007
http://www.eia.doe.gov

Moskowitz, P.D., V.M. Fthenakis, and J.C. Lee, Potential health and safety hazards associated with the production of cadmium telluride, copper indium diselenide and zinc phosphide photovoltaic cells, Brookhaven National Laboratory: Upton, NY, USA;1985.

Fthenakis, V.M., P.D. Moskowitz, and J.C. Lee, Manufacture of amorphous silicon and GaAs thin film solar cells: an identification of potential health and safety hazards, Solar Cells, 1984. **13**(1984): p. 43-58.

Fthenakis, V.M. and P.D. Moskowitz, Characterization of Gas Hazards in the Manufacture of a-Si Photovoltaic Cells , Report BNL 51854, Brookhaven National Laboratory, Upton, Long Island, New York, USA, 1985.

Fthenakis, V.M. and P.D. Moskowitz, Characterization and control of phosphine hazards in photovoltaic cell manufacture, Solar Cells, 1987. **22**(1987): p. 303-317.

M. Powalla et al., “CIGS Solar Modules: Progress in Pilot Production, New Developments and Applications”, *Proceedings of the 19th European PVSEC*, 2004, pp. 1663-1667.

K. Mackamul and R. Wieting, “The Shell Solar 245 KW Grid-Connected CIS Thin Film PV Rooftop Array: System Design and First Year Performance”, *Proceedings of the 19th European PVSEC*, 2004, pp.3084-3086.

NREL (2004). US Life-Cycle Inventory Database Project data. National Renewable
Energy Laboratory. www.nrel.gov

EPA, 2002. Joint Verification Statement: The Environmental Technology Verification
Program. Department of Toxic Substance Control, US. EPA. http://www.epa.gov

E.A. Alsema, M.J. de Wild-Scholten, V.M. Fthenakis “Environmental impacts of PV electricity generation a critical comparison of energy supply options”, 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden, Germany, 4-8 September 2006

Capitolo 3

A.Jäger-Waldau, H.Ossenbrink, H.Scholz, H.Bloem, L.Werring, EU directives, national regulations and incentives for photovoltaic solar energy, *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris* (2004)

EC, DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), (2003),

K.Wambach, E.Bombach, A.Müller, I.Röver, Recycling of solar cells and modules - recent improvements, *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain* (2005)

K.Kushiya, M.Ohshita, M.Tanaka, Development of recycling and reuse technologies for large-area Cu(InGa)Se2 based thin-film modules, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan* (2003) .

R.Gegenwart, First Solar environmental program, *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain* (2005)

http://www.firstsolar.com

S. Hahn, K. Niemietz, H. J. Möller and K. Wambach, "Characterization of Recycled Solar Silicon Wafers",Paper presented at 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 7-11 June, Paris 2004

S. Zangl, "Regulation Scenarios for Waste PV Modules" in A. Jaeger-Waldau (Ed.), "Workshop on Life Cycle Analysis and Recycling of Solar Modules – The "Waste Challenge", Brussels 18-19 March 2004, European Communities 2004

A. Jäger-Waldau, EU Waste Directives and Their Consequences for PV", "Workshop on Life Cycle Analysis and Recycling of Solar Modules – The "Waste Challenge", Brussels 18-19 March 2004, European Communities 2004

]E. Despotou "The EU Waste Directive and Their Consequences for European PV", "Workshop on Life Cycle Analysis and Recycling of Solar Modules – The "Waste Challenge", Brussels 18-19 March 2004, European Communities 2004

PV CYCLE Statutes, Brussels, August 2007,

www.pvcycle.org

K. Wambach, S. Schlenker, A. Jäger-Waldau, "A Voluntary Take Back System for Europe", 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 6-10 June, Barcelona 2005. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany

K.Wambach, S. Schlenker, A. Müller, G. Stryi-Hipp, M. Viaud, E. Despotou, "The european and global environment, health and safety roadmap for PV", 21st

European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany

EPIA, Production and Market Potentials towards 2011 Workshop, Frankfurt, 21. December 2006

Capitolo 4

T.Doi, S.Igari, I.Tsuda, Improvement of the cell-film optical coupling condition on the recyclable PV-module (abstract), *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain* (2005) .

K.Oi, K.Ohkawa, T.Miyachi, Y.Suzuura, Development of the olefin based filler sheet contributing to reuse and recycle systems for PV modules, *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France* (2004)

P. Sánchez-Friera, J. Alonso, D. Guarde, “Design and Construction of Recyclable PV Modules with Similar Efficiency and Stability than Standard PV Modules”, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 6-10 June, Barcelona 2005

K. Sakuta, et al.: "Module Recycling for Saving Resources and Manufacturing Cost", Technical Digest of PVSEC-9 (1996) pp. 205-206.

T. Doi, et al.: "Fabrication and Characteristics of Recyclable PV Modules", Proc. of ISEC 2003, (2003)
ISEC2003-44223 in CD-ROM.

T. Doi, et al.: "Development of a Recyclable PVmodule: Trial Manufacturing and Evaluation", Proc. Of WCPEC-3, (2003) 1952-1955.

J.E. Galán, L. López, K. Wambach, I. Röver, “Recovery of rejected monocrystalline Si solar cells in order to be used in solar panels manufacturing”,

P. Sánchez-Friera1, J.E. Galán1, D. Guarde2, D. Manjón2 “Application of intelligent materials to the design of solar modules for their active disassembly and the recycling and reuse of their components”, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June 2004, Paris, France

Kasumi Yamauchi, Koujiro Ohkawa, Takaki Miyachi,Yasuki Suzuura, ”development of the low19th european photovoltaic solar energy conference, 7-11 june 2004, paris, france cost and environmental friendly backing film for pv module”, in proc. 3rd world conference on photovoltaic solar energy conversion, (Osaka, Japan, 2003), p1981.

T. Doi, et al.: "Experimental Study of the Double Encapsulation Structure Module for Recycling PVcells",
Proc. of 19th EU-PVSEC, (2004) 2667-2670.

Capitolo 5

J.E: Galán, L. López, K. Wambach and I. Röver,“Recovering of Useless Monocrystal Silicon SolarCells in Order to be Used in Solar PanelManufacturing”, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 6-10 June, Barcelona 2005

N. Warburg, M. Shibasaki, J. Springer and K. Wörsing, „SENSE – Sustainability and Recycling of Thin Film Modules – Analysis, Development, Improvements“, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 6-10 June, Barcelona 2005

R. Gegenwart, “Recycling of Compound Semiconductor Modules”, in A. Jäger-Waldau (Ed.), “Workshop on Life Cycle Analysis and Recycling of Solar Modules – The “Waste Challenge””, Brussels 18-19 March 2004, European Communities 2004

W. C. Sinke, „The CrystalClear Integrated Project:Next Generation Crystalline Silicon Technology From Lab to Production”, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 6-10 June, Barcelona 2005

G. SAPICH*, K. WEIMANN*, W. BERGER*, L. BOKÁNYI**, C. ADAM*,” Recovery of tellurium and indium from thin film photovoltaic modules:EU-LIFE project resolved”, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy

J. Springer, D. Hariskos, F. Gudat, “Recovery of indium and gallium from cigs manufacturing wastes” 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany

Ing. Mi Ra Kim, Ing. Rosa Pampena, Ing. Viviana Goldsmidt e Ing. Karina Marcos (Grupo de Estudios Sobre Energía, Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional), “Ciclo de Vida
del Vidrio de los Paneles Fotovoltaicos”

Alex Freundlich and Andrea Feltrin, “Planetary material reserve issues for terawatt level deployment of solar photovoltaics”, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy

Anja Müller, Ingo Röver, Karsten Wambach, Daniel W. von Ramin-Marro, “Recovery of high value material of different photovoltaic technologies”, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy

Sabrina Hahn, Kathrin Niemietz, Hans Joachim Möller1 and Karsten Wambach2, “Characterization of recycled solar silicon wafers”, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June 2004, Paris, France

Fthenakis V.M., End of-life management and recycling of PV modules, Energy Policy 28, 1051-1058, 2000.

Bohland, J.; Dapkus, T.; Kamm, K.; Smigielski, K., Photovoltaics as Hazardous Materials; the Recycling Solution, In: Fthenakis et al. (Eds), BNL/NREL Workshop "PV and the Environment", Keystone, CO, July 23-24, 1998, BNL-52557.

Wang W. and Fthenakis V.M. Kinetics Study on Separation of Cadmium from Tellurium in Acidic Solution Media Using Cation Exchange Resin, Journal of Hazardous Materials, in press.

V.M. Fthenakis and W. Wang, "Advances on recycling of cdte and cigs photovoltaic modules", 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6 – 10 June 2005, Barcelona, Spain

E. Bombach A. Müller K. Wambach I. Röver, Deutsche Solar AG, " Recycling of solar cells and modules –recent improvements", 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6 –10 June 2005, Barcelona, Spain

Müller, A.: Life Cycle Analysis of a Solar Module Recycling Process, 20th European Photovoltaic Solar
Energy Conference and Exhibition, Barcelona, June 2005

Dorleta Guarde (Área de Valorización y Reciclado.GAIKER-IK4) Paula Sánchez-Friera. (Departamento de I+D. ISOFOTÓN S.A.), "Reciclado integral de paneles solares de silicio cristalino"

N. G. Dhere, S. S. Kulkarni and A. A. Kadam "CDS bath recycling and toxic waste reduction", 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June 2004, Paris, France

Capitolo 6

S. Schlenker1, K. Wambach1, A. Müller1, M. Klenk2, S. Wallat3, R. Kopecek4, E. Wefringhaus5, "The second life of a 300 kw pv generator manufactured with recycled wafers from the oldest german pv power plant", 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany

E. Bombach1 , I. Röver1, A. Müller1, S. Schlenker1; K. Wambach1, R. Kopecek2, E. Wefringhaus3:" Technical experience during thermal and chemical recycling of a 23 year old pv enerator formerly installed on Pellworm Island", 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany

M.A Quintana, D.L.King, T.J.McMahon, C.R.Osterwald "Commontly observed Degradacion in field-aged Phtovoltaics modules"

Allegati:

I. Direttiva 2002/96/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio 27/01/03 sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE)
II. Statutes of the “European Association for the recovery of photovoltaic modules a.i.s.b.l.” PV-Cycle
III. Modulo per la restituzione del pannello EoL, First Solar