



Pietro Giovanni Cerchier<sup>a</sup>, Francesco Miserocchi<sup>a</sup>,  
Luca Pezzato<sup>a,l</sup>, Luc Federzoni<sup>b</sup>, Maria Lucia Protopapa<sup>c</sup>,  
Nicola Taurisano<sup>c</sup>, Vitantonio Valenzano<sup>c</sup>, Matilde Amadio<sup>d</sup>, Emiliano Toluoso<sup>d</sup>,  
Francesco Marzullo<sup>d</sup>, Santiago Rosado<sup>e</sup>, Silvia Oñate<sup>e</sup>, Lidia Gullon Corral<sup>e</sup>, Leticia Presa<sup>f</sup>,  
Jan Philipp Mai<sup>g,h</sup>, Julian Pudack<sup>h</sup>, Lars Krüger<sup>h</sup>, Silvia Rizzato<sup>i</sup>, Giuseppe Maruccio<sup>i</sup>, Katya Brunelli<sup>i</sup>

<sup>a</sup>9-Tech Srl, Eraclea (VE, IT)

<sup>b</sup>CEA & SolReed, Grenoble (FR)

<sup>c</sup>ENEA, Brindisi (IT)

<sup>d</sup>ERION, Milano (IT)

<sup>e</sup>Fundación Gómez Pardo, Madrid (ES)

<sup>f</sup>Universidad Politécnica de Madrid, Madrid (ES)

<sup>g</sup>JPM Silicon & Circular Silicon, Braunschweig (DE)

<sup>h</sup>NorcSi, Halle (Saale, DE)

<sup>i</sup>Università del Salento, Lecce (IT)

<sup>l</sup>Università di Padova, Padova (IT)

\*corresponding author: info@9tech.it

# PARSIVAL: RIFIUTI FOTOVOLTAICI E SILICIO

***PARSIVAL è un progetto che vuole risolvere il problema dei rifiuti fotovoltaici nelle regioni Puglia (Italia) ed Estremadura (Spagna) tramite tecnologie per il riutilizzo ed il riciclo dei moduli a fine vita. Il progetto mira anche allo studio di tre diverse applicazioni per il silicio recuperato (batterie agli ioni di litio, ferroleghie e industria dell'alluminio) in modo da trovare il percorso più adatto per valorizzarlo.***

## Introduzione

La capacità fotovoltaica totale installata nel mondo è aumentata esponenzialmente dal 1990: ha raggiunto 1 TW alla fine del 2022 [1] e si prevede che aumenterà ulteriormente a 1,6 TW entro il 2030 e a 4,5 TW entro il 2050 [2].

Tenendo conto che la vita media dei pannelli fotovoltaici è di 25 anni e considerando l'enorme crescita registrata nel settore fotovoltaico dal 2000 [3], nel giro di pochi anni verranno prodotte quantità significative di rifiuti fotovoltaici. È stato previsto che i rifiuti derivanti da moduli fotovoltaici in tutto il mondo potrebbero fornire tra 1,7 e 8 milioni di tonnellate di materie prime (vetro, Si, Ag, Cu, Al) entro il 2030, salendo ulteriormente a circa 78 milioni di tonnellate entro il 2050 [2].

Questa tipologia di rifiuti è generalmente collocata in discarica, anche se circa il 40% dei dispositivi potrebbe continuare a funzionare se adeguatamente ricondizionato. Al momento, la ricertificazione e la preparazione per il riutilizzo non viene mai eseguita e solo il 10% dei rifiuti fotovoltaici viene riciclato in tutto il mondo [4]. Inoltre, l'unico approccio

di riciclo per i pannelli fotovoltaici su scala industriale si basa su un processo di triturazione per via meccanica, che recupera alluminio dai telai, rame dai contatti e granuli di vetro dalla setacciatura della miscela triturata. Questo metodo causa la perdita di materie prime come l'argento e il silicio, che rappresentano oltre il 60% del valore economico di un pannello [5].

La sfida del riciclo del fotovoltaico diventerà più critica nei prossimi anni, in particolare in alcune regioni di Paesi EIT RIS (EIT - Regional Innovation Scheme), cioè a moderato grado di innovazione, dove sono installati molti impianti e non sono presenti soluzioni di riciclaggio avanzate. L'esperienza e le tecnologie sviluppate dal consorzio PARSIVAL vengono sfruttate per risolvere questo problema in Puglia ed Estremadura (nella Spagna sud-occidentale), che rientrano fra queste regioni. PARSIVAL vuole studiare la realizzazione in Puglia di un impianto di ricondizionamento e riciclo di moduli fotovoltaici con la creazione di una filiera per valorizzare il silicio recuperato per poi esportare i risultati in Estremadura (Fig. 1).

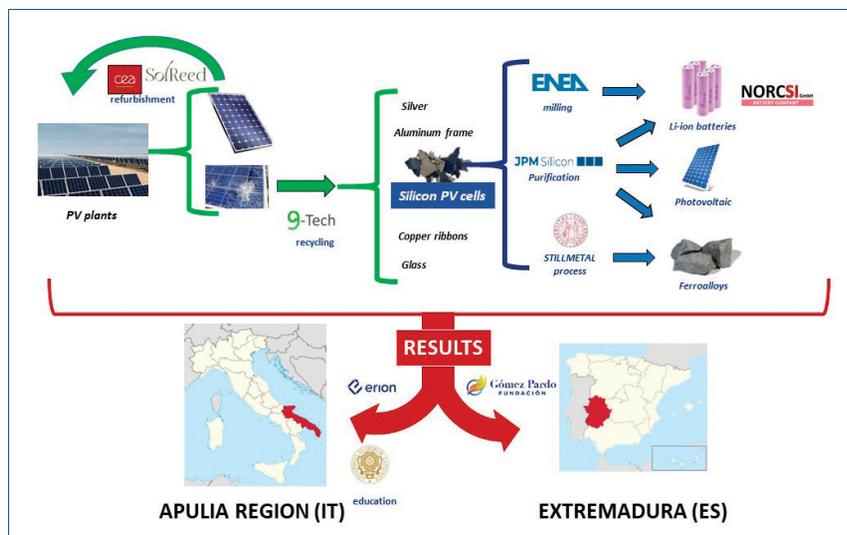


Fig. 1 - Schema del progetto PARSIVAL

In questo lavoro vengono presentati i risultati tecnici del primo anno del progetto: l'analisi svolta delle installazioni fotovoltaiche in Puglia ed Estremadura, i risultati dei test delle tecnologie di riutilizzo e riciclo e l'applicazione del silicio recuperato in tre diversi settori.

### Analisi delle installazioni fotovoltaiche in Puglia ed Estremadura

Tra il 2005 e il 2013, grazie agli incentivi finalizzati alla realizzazione di impianti fotovoltaici, l'adozione dell'energia fotovoltaica in Italia è esplosa. Dal 2010 al 2013, la capacità totale di potenza installata è passata da meno di 4.000 MW a 17.000 MW. Durante il decennio 2005-2015, il settore ha mantenuto un impressionante tasso di crescita medio annuo del 63,7%. Tuttavia, con la conclusione dei sussidi statali, i progressi dell'Italia nel fotovoltaico hanno subito un notevole rallentamento. Al 31

dicembre 2022 in Italia si contano 1.225.431 impianti fotovoltaici, per una potenza complessiva di 25.064 MW. La dimensione media degli impianti è di poco superiore ai 20 kW (Fonte GSE, Terna).

Nel grafico riportato in Fig. 2a, si può notare la fase iniziale di rapida espansione, spinta in gran parte dai diversi schemi di incentivazione pubblica, in particolare le ultime tre iterazioni del Conto Energia. Dal 2013 si è verificato un notevole cambiamento, che ha segnato l'inizio di una fase di consolidamento all'interno dell'industria fotovoltaica italiana. La Puglia ha una potenza

totale installata di circa 3000 MW, e rappresenta il 12,2% della potenza installata a livello nazionale.

La capacità fotovoltaica spagnola è caratterizzata da due periodi di crescita. Il primo periodo va dal 2006 al 2008 e la capacità installata è aumentata da 132 a 3.384 MW. Questo aumento è il risultato del sistema di sovvenzioni offerto dal governo spagnolo per incoraggiare l'installazione di pannelli fotovoltaici [6].

L'energia fotovoltaica ha continuato a crescere moderatamente fino all'inizio del secondo periodo di crescita nel 2019, quando è aumentata di nuovo in modo esponenziale [7]. Nel 2018 la capacità fotovoltaica in Spagna era di 4.780 MW, mentre nel 2023 ha raggiunto circa 22.256 MW. Durante questo periodo, la riduzione dei costi di produzione dei pannelli fotovoltaici ha avuto un impatto fondamentale sulla produzione di energia solare [8]. La situazione in Estremadura segue la stessa tendenza.

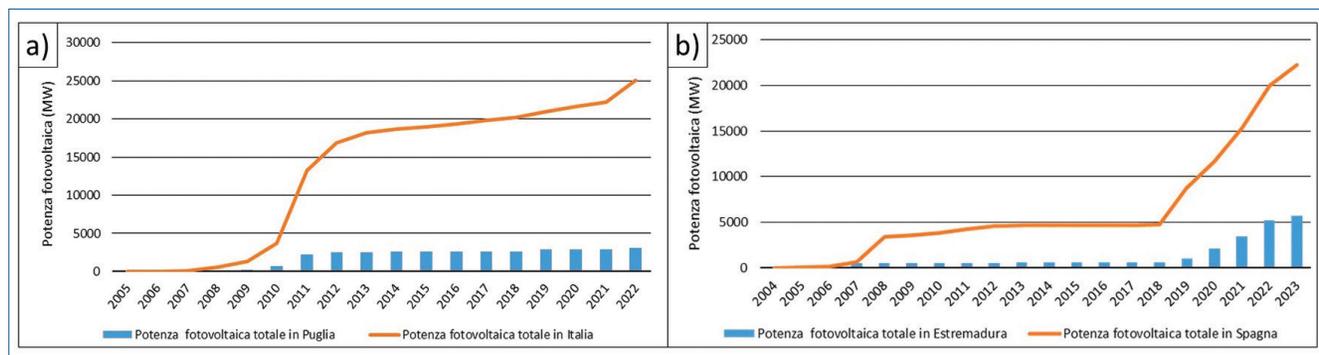


Fig. 2 - Potenza fotovoltaica totale installata: a) Puglia e Italia 2005-2022 e b) Spagna, Estremadura 2004-2023. Fonte: Terna-Gaudi, 2023

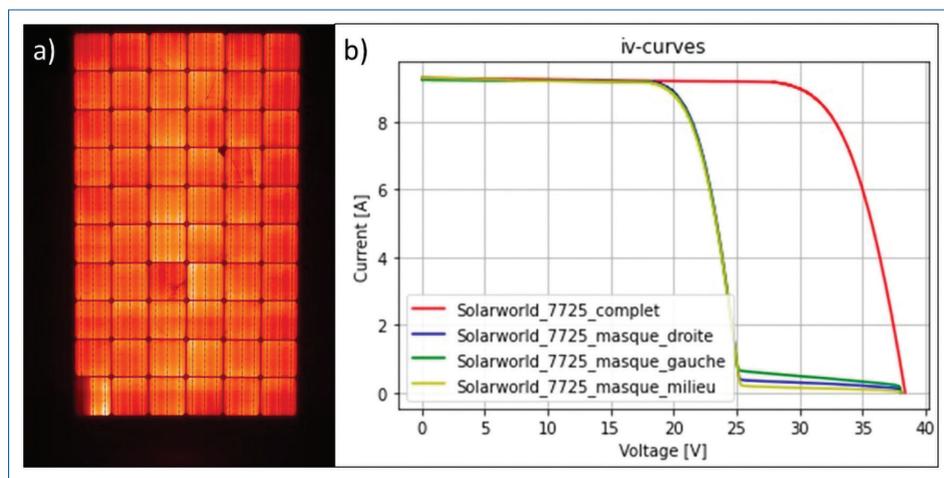


Fig. 3 - a) Test di elettroluminescenza che mostra alcune piccole crepe sulle celle; b) risultato del test flash che mostra la curva I-V su un modulo

Tra il 2006 e il 2008 la potenza installata è passata da 240 a 549 MW, e dal 2018, da 558 a 5.724 MW, posizionandosi come una delle regioni leader nella produzione di energia fotovoltaica in Spagna con un contributo del 24% alla generazione nazionale.

### Ricondizionamento e riciclo del fotovoltaico

La riparazione e il riutilizzo di un modulo fotovoltaico è un argomento importante perché rende evitabile la produzione di nuovi moduli, aiutando quindi a ridurre l'emissione di gas serra e l'estrazione di materiali rari o critici. Le tecnologie di diagnostica e riparazione dei moduli, che consentono loro di prolungarne la durata, sono state sviluppate dal CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) e testate su diversi moduli. In particolare, sono state effettuate le seguenti operazioni: pulizia e ispezione visiva dei moduli, cambio dei tre diodi dei moduli, verifica delle prestazioni elettriche mediante flash test, controllo del corretto funzionamento delle celle

mediante elettroluminescenza e prova di tenuta a umido. In Fig. 3a sono riportati i risultati di un test di elettroluminescenza. L'immagine rivela le regioni in cui le celle presentano difetti: come mostrato si possono individuare piccole crepe che non costituiranno un problema per il riutilizzo del modulo. In Fig. 3b è riportato il risultato di un flash test. Si può notare il normale comportamento di un modulo riparato (Voc di 37 V e Isc di 8,8 A).

Il processo sviluppato per la certificazione dei moduli si è dimostrato molto efficiente nell'individuare i difetti e garantire il corretto funzionamento dei moduli ricondizionati. Tuttavia, per creare un mercato, è importante la fiducia in questi prodotti. Inoltre, è importante garantire la qualità e la sicurezza della riparazione effettuando test specifici su tutti i moduli riparati. Infine, le riparazioni devono essere durevoli. Per fare ciò, è necessario assicurarsi che le riparazioni consentano al modulo di avere una lunga durata residua. Ciò è stato garantito da test di invecchiamento accelerato specifici per ogni riparazione.

### Riciclo

I moduli fotovoltaici che non possono essere ricondizionati necessitano di essere riciclati. La tecnologia di riciclaggio sviluppata da 9-Tech, mostrata in Fig. 4, è stata implementata nel progetto PARSIVAL.

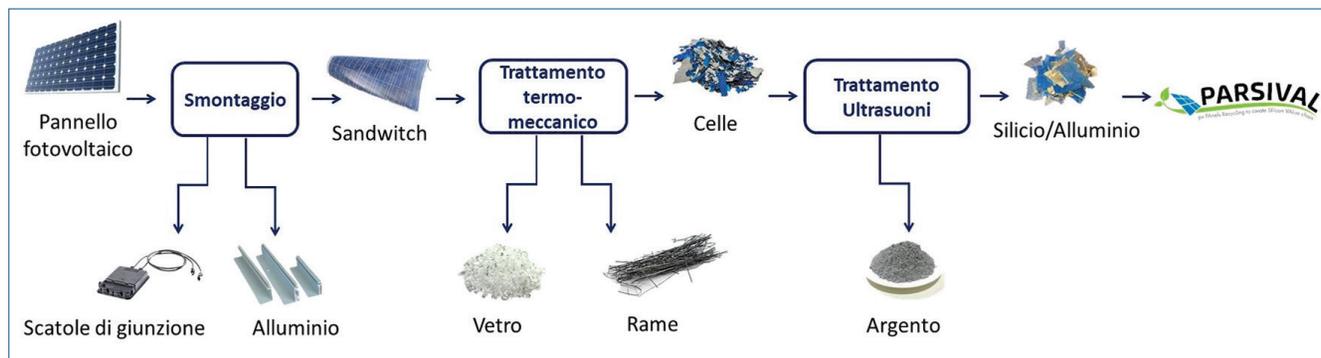


Fig. 4 - Diagramma di flusso del processo della tecnologia 9-Tech



Durante il progetto, sono stati eseguiti alcuni test su diversi pannelli fotovoltaici in un impianto sperimentale. Il processo inizia con la rimozione manuale del telaio in alluminio e della scatola di giunzione, seguita da un trattamento termico per rimuovere la frazione polimerica e delaminare il pannello fotovoltaico. Dopo il trattamento termico, i nastri in rame, le celle fotovoltaiche e il vetro vengono separati meccanicamente tramite specifici vagli. Le celle in silicio possono poi essere sottoposte a trattamento idrometallurgico per recuperare l'argento prima dell'utilizzo del silicio per diverse applicazioni.

Durante la fase sperimentale sono stati trattati oltre 1380 kg di moduli fotovoltaici a fine vita e il prototipo ha mostrato un'elevata resa di recupero, pari a circa il 90%, e una purezza delle materie prime sufficientemente elevata da essere adatta ad altre applicazioni. Nello specifico, da 100 kg di pannelli fotovoltaici, si possono recuperare: 65 kg di vetro, 19 kg di alluminio, 2 kg di scatole di derivazione, 3 kg di celle fotovoltaiche, 1 kg di nastri di rame e 0,05 kg di argento. Inoltre, il processo ha mostrato un basso consumo energetico, paragonabile a quello dei trattamenti meccanici.

### Riutilizzo del silicio

#### Industria dell'alluminio

I frammenti di silicio recuperati dai pannelli fotovoltaici dismessi contengono anche altri materiali come l'alluminio e l'argento, che sono parte integrante del funzionamento della cella. Questi materiali possono compromettere il riutilizzo del silicio.

L'alluminio, che si trova comunemente sul retro delle celle, non è considerato un'impurità in tutti i contesti: nella produzione di leghe di alluminio, ad esempio, può essere utile. Tuttavia, l'integrazione del silicio riciclato nelle leghe di alluminio non è semplice. I test di fusione rivelano una scarsa solubilità e resa, attribuita a diversi fattori tra cui l'ossidazione, la presenza di nitruri che limitano la bagnabilità e l'inadeguata miscelazione con il fuso.

Per affrontare queste sfide, sono stati condotti esperimenti con diversi leganti e additivi per migliorare la solubilità del silicio nelle leghe di alluminio.

I risultati sono incoraggianti, sebbene l'aggiunta di queste sostanze introduca costi aggiuntivi, complicando la redditività economica di questo processo di riciclaggio.

#### Produzione di ferroleghe

Le celle fotovoltaiche possono essere utilizzate anche per la produzione di ferroleghe. Per ottenere le ferroleghe, le celle di silicio sono fatte reagire ad alte temperature con scorie bianche dell'acciaio (progetto STILLMETAL). Tramite il software Fact Sage 8.2 sono state effettuate simulazioni numeriche al fine di ottenere un FeSi-50 e una scoria di ossido residuo con bassa temperatura di fusione (inferiore a 1400 °C), ed i risultati sono poi stati validati in un impianto pilota. Al fine di validare i risultati della simulazione, è stata quindi condotta una prova sperimentale con la scoria bianca; 165 g di cella PV + altri reagenti al fine di ottenere una lega FeSi con il 47,9% di Si. Il test è stato eseguito utilizzando un forno a induzione per una durata di 1 ora e 20 minuti, raggiungendo una temperatura massima di 1550 °C. In Fig. 5 sono mostrate le due fasi ottenute: ferrolega (parte bassa) e scorie residue (parte alta).

#### Produzione di anodi per batterie agli ioni di litio

Il silicio ha la capacità di formare leghe con il litio, vantando una capacità specifica teorica di 4200 mAh g<sup>-1</sup> [9], superando significativamente la capacità specifica teorica della grafite (372 mAh g<sup>-1</sup>) e del litio metallico (3800 mAh g<sup>-1</sup>).

La sfida principale dell'utilizzo del silicio come materiale anodico risiede nella sua espansione volumetrica, che può arrivare fino al 300% durante i cicli di carica-scarica della batteria [10].

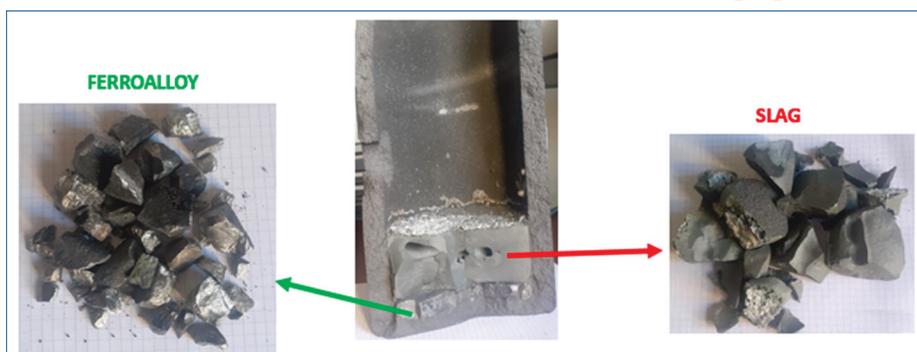


Fig. 5 - Sezione trasversale del crogiolo proveniente dalla prova sperimentale. Dall'analisi SEM ed EDS della ferrolega è risultato che la composizione era omogenea con un valore medio di Si di circa il 44%

Nell'ambito del progetto PARSIVAL è stato sviluppato un processo per la produzione di polveri a base di silicio adatte all'utilizzo come materiale anodico per batterie al litio. Le celle testate, ottenute con il processo 9-Tech, sono state sottoposte ad una macinazione e setacciatura in modo da ridurre la polvere di silicio a dimensioni sub-micrometriche. Questo approccio mira a ottenere un'elevata area superficiale e a ridurre al minimo l'espansione volumetrica del materiale anodico durante il funzionamento della batteria.

La polvere è stata successivamente miscelata con nano-carbone e un legante polimerico per garantire rispettivamente la conduzione elettrica e la stabilità meccanica dell'elettrodo. La miscela è stata poi depositata su una lamina di rame, che funge da supporto di corrente.

I test elettrochimici preliminari hanno dimostrato il potenziale per la creazione di anodi ad alta capacità specifica nelle batterie agli ioni di litio. Anche la tecnologia proprietaria sviluppata da NorcSi, che raffina e fonde il silicio riciclato, ha dato risultati incoraggianti per la produzione di anodi. Sebbene i risultati preliminari siano promettenti, sono necessarie ulteriori convalide per confermare l'efficacia e la scalabilità di questi approcci.

## Conclusioni

Il progetto PARSIVAL affronta la sfida imminente dei rifiuti fotovoltaici in regioni con impianti solari intensivi come la Puglia e l'Estremadura. L'analisi degli impianti fotovoltaici installati suggerisce che entro il 2040 potrebbero essere prodotte nelle due regioni complessivamente un milione di tonnellate di rifiuti fotovoltaici.

Il riutilizzo ed il riciclo studiati nel progetto PARSIVAL possono gestire efficacemente questo problema. Il riutilizzo del silicio recuperato da pannelli fotovoltaici è un processo complesso, ostacolato dalla presenza di impurità, ma stanno emergendo soluzioni e tecnologie innovative: il riutilizzo del silicio nell'industria dell'alluminio, delle ferroleghie o delle batterie agli ioni di litio ha prodotto risultati promettenti. Ulteriori attività di ricerca e sviluppo sono essenziali per ottimizzare questi processi, ridurre i costi e migliorare i vantaggi economici e ambientali del riciclaggio del silicio nel contesto del crescente settore dell'energia solare.

## Riconoscimenti

Il progetto PARSIVAL è sostenuto da EIT RawMaterials, che a sua volta è supportato dall'Istituto Europeo di Innovazione di Tecnologia (EIT), un organismo dell'Unione Europea.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] IRENA 2023, Renewable energy statistics 2023, 2023, <https://www.irena.org>
- [2] S. Weckend, A. Wade, G.A. Heath, End of Life Management: Solar Photovoltaic Panels (No. NREL/TP-6A20-73852), Paris, France: International Energy Agency (IEA), 2016.
- [3] Md.S. Chowdhury, K.S. Rahman *et al.*, *Energy Strategy Reviews*, 2020, **27**, 100431.
- [4] M.M. Lunardi, J.P. Alvarez-Gaitan *et al.*, A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules, in: *Solar Panels and Photovoltaic Materials*, IntechOpen, 2018.
- [5] M. Peplow, *ACS Cent. Sci.*, 2022, **8**, 299.
- [6] Boletín Oficial del Estado, <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2007-10556>, 2007.
- [7] Instalada, disponibile online: <https://www.ree.es/es/datos/generacion/potencia-instalada>
- [8] Evolución de la energía fotovoltaica en España, disponibile online: <https://www.hogarsense.es/placas-solares/energia-fotovoltaica-espana>
- [9] R.A. Huggins, *Journal of Power Sources*, 1999, **81/82**, 13.
- [10] M.M. Rahman, S. Mateti *et al.*, *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021, **2**, 2100081.

### PARSIVAL: Photovoltaic Waste Management and Silicon

PARSIVAL is a project that aims to solve the problem of photovoltaic waste in Puglia (Italy) and Extremadura (Spain) via technologies for the reuse and recycling of end-of-life modules. The project also aims to study three different usages for the recovered silicon (lithium-ion batteries, ferroalloys and aluminum industry) to find the most suitable value chain to valorise it.