

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Génie de l'Environnement

Présenté par :

Ferial Ben Mohamed

Roumaissa Chemlal

**Etude des performances de carbure de silicium recyclé :
réutilisation dans la technique des sciages à fil des
briquettes du silicium**

Encadré par :

Dr. Mouna HECINI

Co-encadreur :

Dr. Salah Eddine Aoudj

Septembre 2020

Etude des performances de carbure de silicium recyclé :
réutilisation dans la technique des sciages à fil des briquettes
du silicium

Remerciement

On remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre gratitude.

Tout d'abord, nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à notre directrice de mémoire, Madame **Mouna HECINI** et monsieur **Salah Eddine Aoudj**. Nous les remercions de nous avoir encadrées, orienté, aidé et conseillé.

Nous tenons à remercier également l'équipe du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) à Alger-Elharrach, pour leur accueil et leur soutien technique et expérimentale.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions durant nos recherches.

Dédicaces

En premier lieu, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir accordé la santé, la volonté et le courage d'arriver au terme de ce travail.

A mes chers parents, Mohamed et Dalila Ben Mohamed pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A ma chère sœur Meriem pour son encouragement permanent, et son soutien moral,

A mes chers frères, Sid Ali et Mustapha, pour leur appui et leur encouragement,

A mes amies favorables Yasmine, Yousra, Nesrine et Chaima pour toujours d'être à mes côtés,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible,

Merci d'être toujours là pour moi.

BEN MOHAMED Fériat

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère Farida, quoi que je fasse ou que je disse je ne saurai point de te remercier comme il se doit. ton affection me couvre, ta présence à mes coté a toujours été ma source de force.

A mon très cher père Djamel, tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance. Que ce travail soit l'exaucement de vos vœux et que traduit ma gratitude et mon affection. Puisse 'Allah', vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes chères et adorables sœurs, Asma, la douce, Thanaa, l'aimable et la petite belle, Ichrak.

A celui qui m'a soutenue tout au long de ce travail, mon cher fiancé Hamza, que dieu te bénisse.

A mes grands-parents, qui m'a accompagné par ses prières, puisse dieu leurs prêter longue vie.

A la mémoire de mon grand-père 'Ali', que dieu ait son âme.

A mes chers oncles, tantes et à toute ma famille.

Aux personnes qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures, mes aimables amies et collègues.

CHEMLAL Roumaïssa

ملخص :

تم تنفيذ هذا العمل لدراسة أداء كربيد السيليكون المعاد تدويره الناتج عن الصناعة الكهروضوئية من عملية النشر متعدد الاسلاك لسبيكة السيليكون في الرقاقت. تم إجراء استعادة وإعادة تدوير الملاط المكون من البولي إيثيلين جليكول وكربيد السيليكون والسيليكون وشظايا معدنية باستخدام طرق كيميائية بسيطة واقتصادية. تم النظر في عملية نقل الطور في هذه الدراسة. بعد إزالة البولي إيثيلين جليكول والشظايا المعدنية ، تم تنفيذ خطوة الفصل بعملية نقل الطور ، والتي تستغل الاختلاف في خاصية السطح بين جسيمات السيليكون وكربيد السيليكون بعد الغسيل بالحمض ، لاستعادة جزيئات السيليكون وكربيد السيليكون من خليط المسحوق. تمت دراسة تأثير ظروف التشغيل على نقاء واسترداد منتج السيليكون ، بما في ذلك قيمة الرقم الهيدروجيني للمرحلة المائية ، وحجم الزيت والتركيز الصلب لكربيد السيليكون النقي. بالإضافة إلى ذلك ، سيتم تقييم دراسة أداء كربيد السيليكون المعاد تدويره بعد النشر لإعادة استخدامه. تم تقييم توصيف الملاط قبل وبعد إعادة التدوير عن طريق المجهر الإلكتروني بالمسح المقترن بالتحليل المجهر لمطياف الأشعة السينية المشتت للطاقة وبواسطة قياس حيود الأشعة السينية

الكلمات المفتاحية: الطين المستخدم، نشر السبائك ، السيليكون ، كربيد السيليكون، التحول المرحلي ،الزيت.

Résumé :

Ce travail a été réalisé pour étudier les performances du carbure de silicium recyclé généré par l'industrie photovoltaïque issus du processus de sciage multi-fils du lingot de silicium en plaquettes. La récupération et le recyclage du slurry composé de polyéthylène glycol (PEG), carbure de silicium (SiC), silicium et des fragments métalliques, ont été réalisés par des méthodes chimiques simples et économiques. Un procédé par transfert de phase a été envisagé dans cette étude. Après élimination du PEG et des fragments métalliques, une étape de séparation par transfert de phase, qui exploite la différence de propriété de surface entre les particules du Silicium et de SiC après lavage à l'acide, a été réalisée pour récupérer les particules de silicium et de SiC du mélange de poudre. L'effet des conditions de fonctionnement sur la pureté et la récupération du produit Si ont été étudiés, y compris la valeur du pH de la phase aqueuse, le volume de l'huile et la concentration solide de SiC pur. En outre, une étude des performances du SiC recyclé après sciage sera évaluée pour une réutilisation. La caractérisation du slurry avant et après recyclage a été évaluée par microscope électronique à balayage couplé à la microanalyse EDS et par DRX.

Mot clés : slurry usagé, sciage de lingot, silicium, carbure de silicium, transfert de phase, huile

Abstract:

The research reported in this manuscript was realized to study the performances of recycled silicon carbide issue from the kerf lost slurry waste generated by the photovoltaic industry, from the multi-wire sawing process of silicon ingot into wafers. The recovery and recycling of slurry which consist of polyethylene glycol (PEG), silicon carbide (SiC), silicon debris and metal fragments were realized by simple and economical chemical approach. A phase transfer separation method was investigated in this study. After PEG and metal fragments removal, a stage of phase-transfer separation, which take advantage of the difference in a surface property between the Silicon and SiC particles, were carried out to separate and recover the Silicon and SiC particles from the powder mixture. In this stage of separation, oil was added to aqueous slurry of the two particles. The effects of the operating variables on the recovery were investigated, including the pH value of the water phase, oil/water volume ratio, and solid concentration. In addition,

a study of the performance of SiC recycled after sawing will be evaluated. The diffraction of X-rays (XRD) (SEM-EDS) was used to characterize the structure and the morphology of the powder.

Keywords: kerf lost slurry, silicon ingot slicing, Silicon, silicon carbide, phase transfer separation, oil.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHPITRE 1 : SYSTEMES PHOTOVOLTAIQUES	
1.1. Énergie solaire	3
1.1.1. Energie solaire photovoltaïque	3
1.1.2. Energie solaire thermique	4
1.1.3. Energie solaire thermodynamique	4
1.2. Énergie et cellule photovoltaïque	5
1.2.1. Cellule au silicium monocristallin	5
1.2.2. Cellule au silicium multi-cristallin.....	6
1.2.3. Les cellules dites couches minces	6
1.3. Etapes de fabrications du panneau solaire	7
1.4. Le silicium solaire	7
1.5. Cristallisation du silicium.....	8
1.5.1. Le tirage Czochralski(CZ)	8
1.5.2. La solidification directionnelle	9
1.6. Technique de sciage des lingots et la mise en forme des plaquettes.....	10
1.6.1. La technique de sciage par fil à diamant.....	10
1.6.2. Technique de découpe « slurry ».....	11
1.6.2.2. Caractéristiques de l'abrasif « SiC ».....	12
1.7. Les pertes dues à l'opération de découpe	15
CHAPITRE 2 : TRAITEMENT DES EFFLUENTS DU PROCESSUS PHOTOVOLTAÏQUES	
2.1. Effluents photovoltaïques.....	16
2.2. Procédés de traitement des effluents photovoltaïques.....	18
2.2.1. Procédés de traitement des effluents de surface « à l'aval »	18
2.2.2. Procédés de séparation et de la purification du mélange silicium/SiC « à l'amont »19	
2.2.2.1. Traitement par voie « chimique et physique » de recyclage du slurry	20
2.2.2.2. Traitement par voie « thermique » de recyclage du slurry	21
2.3. Séparation par transfert de phase	23
2.3.1. Principe de séparation par transfert de phase	24

2.4. Perspectives du recyclage	24
2.5. Impact environnemental du recyclage	24
CHAPITRE 3 : PROCEDURE EXPERIMENTALE	
3.1. Matériels et consommables	26
3.1.1. Matériels :	26
3.1.2. Verreries	27
3.1.3. Produits chimiques	28
3.2. Méthodes et techniques de caractérisation	28
3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	28
3.2.2. Microscope électronique à balayage MEB/EDS	29
3.2.3. Microscope optique	30
3.3. Protocole expérimental	30
3.3.1. Rejet de fluide de coupe « slurry »	30
3.3.2. Séparation des phases solide-liquide	32
3.3.2.1. Lavage avec de l'eau	32
3.3.2.2. Lixiviation par l'acide sulfurique (lavage acide)	33
3.3.3. Séparation par transfert de phase	33
3.3.3.1. Optimisation des conditions opératoires	34
a) Choix de l'huile	34
b) Effet de pH	35
c) Effet de volume d'huile	35
d) Effet de la masse du SiC	36
CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
4.1. Composition chimique du slurry usagé	37
4.2. Lavage avec de l'eau	37
4.3. Caractérisation du mélange de poudre	37
4.3.1. Caractérisation par MEB/EDS :	37
4.3.2. Caractérisation par DRX	38
4.4. Élimination des fragments métalliques	39
4.5. Caractérisation de la poudre après élimination des fragments métalliques	41
4.5.1. Caractérisation par DRX	41
4.5.2. Caractérisation par MEB	42
4.6. Evolution du SiC après usage et avant recyclage	44

4.7. Séparation par transfert de phase	45
4.7.1. Optimisation des conditions opératoires.....	45
4.7.1.1.Choix de l'huile.....	45
4.7.1.2. Effet du pH :.....	47
4.7.1.3. Effet du volume d'huile	48
4.7.1.4. Effet de la masse du SiC	50
Conclusion générale	53
Références bibliographiques	54

Table des figures

Figure 1.1 : Energie solaire photovoltaïque	3
Figure 1.2 : Energie solaire thermique.....	4
Figure 1.3 : Centrales solaire thermodynamique à concentration	4
Figure 1.4 : Quelques types des cellules solaires photovoltaïques	5
Figure 1.5 : Panneaux solaires photovoltaïques (mono-multi et amorphe)	7
Figure 1.6 : Différents minerais de quartz (SiO ₂).....	8
Figure 1.7 : Croissance di silicium monocristallin par procédé CZ [14,15].....	9
Figure 1.8 : (1) Silicium grade solaire (feedstock) (2) Silicium en fusion dans un creuset en quartz (3) silicium solidifié (4) lingot (5) briquette et plaquette	10
Figure 1.9 : Sciage de lingot du silicium par fil à diamant	11
Figure 1.10 : Machine de découpe de lingot du silicium multi-cristallin, HCT-CRTSE ...	11
Figure 1.11 : Schéma de principe d'une scie à fil « slurry ».....	12
Figure 1.12 : Histogramme de répartition granulométrique - abrasif ESK F500	13
Figure 1.13 : Répartition du cout relatif de la production de module PV de silicium cristallin [4].....	15
Figure 2.1 : Chaîne de production d'un panneau solaire photovoltaïque.	16
Figure 3.1 : Diffractomètre des rayons X	28
Figure 3.2 : Microscopie électronique à balayage (CRTSE)	29
Figure 3.3 : (a) Microscope optique« Euromex Oxion OX. 3030 » du CRTSE (b) Les composants d'un microscope optique.....	30
Figure 3.4 : Plaquette des siliciums multicristallins obtenus après découpe	31
Figure 3.5 : Slurry phase liquide et boue après décantation	32
Figure 3.6 : Lavage du slurry avec de l'eau	32
Figure 3.7 : Montage de liciviation acide par H ₂ SO ₄	33
Figure 3.8 : Montage réactionnel de transfert de phase	34
Figure 4.1 : Mélange de poudre (a) avant lavage (b) après lavage avec de l'eau	37
Figure 4.2 : Spectre EDS au point A et B dans l'imagerie MEB du mélange de poudre	38
Figure 4.3 : DRX de la poudre (SiC, Si, SiO ₂ , fragment métallique)	39
Figure 4.4 : Elimination des fragments métalliques par lixiviation acide	40
Figure 4.5 : Diagramme potentiel-pH du système Fe-SO ₄ ²⁻ -H ₂ O.....	41
Figure 4.6 : Diagramme DRX après élimination des fragments métalliques	42
Figure 4.7 : Imagerie MEB du SiC neuf.....	42
Figure 4.8 : Image MEB des grains compact et des grains allongés et aciculaires	43

Figure 4.9 : imagerie MEB de la poudre (SiC + Si)	43
Figure 4.10 : Forme de grains de SiC après usage.....	44
Figure 4.11 : Choix de l'huile comparaison entre le diesel et le 2-propanol.....	45
Figure 4.12 : Schéma de la séparation par transfert de phase et l'image agrandie des émulsions par transfert de phase	46
Figure 4.13 : Effet du pH en fonction de la taille d'émulsion	47
Figure 4.14 : Taille d'émulsion huile/eau pour le pH=8.1 et pH=9.9~10	48
Figure 4.15 : Taille d'émulsion huile/eau en fonction de variation du volume de l'huile ...	49
Figure 4.16 : Taille d'émulsion huile/eau pour un volume (a)10ml et (b) 35ml.....	49
Figure 4.17 : Effet de la masse du SiC sur la taille d'émulsion	50
Figure 4.18 : La forme des gouttelettes et la tailles d'émulsions huile/eau en fonction de la masse SiC	51

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Composition chimique du SiC.....	14
Tableau 1-2: Caractéristiques physico-chimiques du SiC.....	14
Tableau 1-3: Pureté du silicium de différents grades.....	14
Tableau 1-4: Caractéristiques physico-chimiques du silicium.....	15
Tableau 2-1: Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules Pv	18
Tableau 3-1: Equipements utilisés.....	27
Tableau 3-2: Verrerie utilisée.....	27
Tableau 3-3: Produits chimiques utilisés.....	28
Tableau 3-4: Huiles potentielles pour collecteur du SiC.....	35

Abréviations

mc-Si	Silicium Multicristallin.
MG-Si	Silicium de Qualité Métallurgique.
sc-Si	Silicium Monocristallin.
SG-Si ou SoG-Si	Silicium de Grade Solaire.
CZ	Czochralski
CRTSE	Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour l'Energétique
PV	Photovoltaïque.
HEM	Microscope Electronique à Balayage.
EDS	Spectromètre à Rayons X à dispersion d'Energie.
TRSC	L'Equipe Environnement de Traitement des Rejets Semi-conducteurs.
ISE	L'Institut de Recherche Allemand Fraunhofer.
Cu	Cuivre.
Fe	Fer.
HCl	Chlorure d'Hydrogène.
HF	Acide Fluorhydrique.
HNO₃	Acide Nitrique.
NaOH	Hydroxyde de Sodium.
NH₃	Ammoniac.
PEG	Polyéthylène Glycol.
Si	Silicium.
SiC	Carbure de Silicium.
SiO₂	Dioxyde de Silicium ou Silice.
Si₃N₄	Nitride du Silicium.
Zn	Zinc.

Introduction générale

Le soleil est une source d'énergie propre, libre et infinie. La production d'énergie solaire réduit non seulement les émissions de gaz qui augmentent le réchauffement climatique, mais il est un excellent moyen d'économiser de l'argent. Les cellules solaires photovoltaïques (PV) continuent d'être un marché en forte croissance avec un taux de croissance cumulé de 35% entre 2010 et 2019 [1]. L'un des principaux moteurs de cette croissance rapide est le développement de la technologie de fabrication PV basée sur des plaquettes de Silicium [2].

Etant donné que l'énergie solaire photovoltaïque ne génère pas de nuisance particulière, les impacts environnementaux se situent nécessairement en amont et en aval de la chaîne de production de la cellule solaire. L'industrie photovoltaïque avec ces différents procédés d'élaboration (croissance cristalline du silicium, la découpe de lingot du silicium, la métallisation, la photolithographie, traitement de surface, sérigraphie...) génère des rejets liquides très néfastes avec des impacts non négligeables sur l'homme et l'environnement [3-4,5].

La question des déchets permet une approche intéressante et concrète du développement durable. En effet, elle cristallise les problèmes d'environnement et aussi les problèmes sociaux ou économiques. Le rejet dans l'environnement est strictement encadré et réglementé. En 2017, environ 57% de la production mondiale de la PV était réduite aux déchets de silicium lors de la découpe de lingots de silicium en plaquettes [1-2-6]. Le procédé de découpe induit une perte de silicium importante, seulement, 60% du lingot sont transformés en plaquettes, le reste est sous forme de copeaux du silicium mélangé avec du SiC difficilement recyclable. Il est constaté que le *slurry* usagé affectait les performances de découpe et que sa gestion représente une économie potentielle qui permet de recycler du SiC et de récupérer environ 40% du Si non utilisé [1-3]. Cela fait que ce rejet liquide prend une énorme place de stockage vu qu'il n'est pas jetable ni brûlable d'une part et cause une grande perte économique vis-à-vis la quantité de SiC et du Si qui se trouve dans ce dernier, une solution doit avoir lieu pour ce conflit, mais comme la densité de SiC est assez proche de celle de Si, il est difficile de séparer entre les deux éléments cela nécessite de faire une étude de séparation.

L'objectif principal de ce mémoire est de recycler le *slurry* usagé en récupérant le silicium du SiC par la méthode de séparation de transfert de phase. Une étude des performances de SiC recyclé après sciage sera faite. Le SiC recyclé sera réutilisé dans le procédé de découpe ou valorisé comme photo-catalyseur pour la production d'hydrogène. Le silicium récupéré sera

valorisé soit pour la synthèse de nanoparticules de silice soit comme anode pour application de batterie en lithium.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres qui sont présentés comme suit :

Le 1^{er} chapitre est consacré à une étude bibliographique relative à notre étude, où sont définis l'énergie solaire photovoltaïque, les cellules et panneaux solaires à base de silicium, le silicium cristallin et grade solaire et l'origine des rejets issus des procédés de découpe des lingots du silicium.

Le 2^{ème} chapitre est consacré à une synthèse bibliographique relative aux procédés de traitement des effluents photovoltaïques.

Le 3^{ème} chapitre présente les techniques et les conditions expérimentales.

Le 4^{ème} chapitre englobe l'ensemble des résultats expérimentaux et discussions.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre 1 :
Systemes
photovoltaïques

Énergie solaire

Aujourd'hui, la transition vers l'énergie verte est en train de changer nos modes de production et de consommation d'énergie. Elle doit être renouvelable inépuisable, propre, disponible, etc. L'énergie solaire comporte de nombreux avantages qui la propulsent au premier rang des sources d'énergie alternatives. C'est une énergie dite verte est propre, n'émet aucun gaz à effet de serre et sa matière première, le soleil bien que distant de plus de 150 millions de kilomètres de nous, est gratuite, inépuisable et disponible partout dans le monde. Il existe trois types d'énergie solaire catégorisés selon leurs méthodes de production :

Energie solaire photovoltaïque

L'énergie du rayonnement solaire qui fait appel à des panneaux photovoltaïques, recueillent les photons du soleil et les transformant en électricité (figure1.1). Ces panneaux photovoltaïques sont composés d'une superposition de couches de cellules dont l'une est chargée négativement et l'autre positivement. Dès qu'un photon traverse ces couches, il produit une tension électrique. Il ne reste plus qu'à raccorder un fil à la borne négative et un autre à la borne positive pour exploiter l'électricité produite. En gros, l'énergie solaire photovoltaïque fonctionne comme une pile.

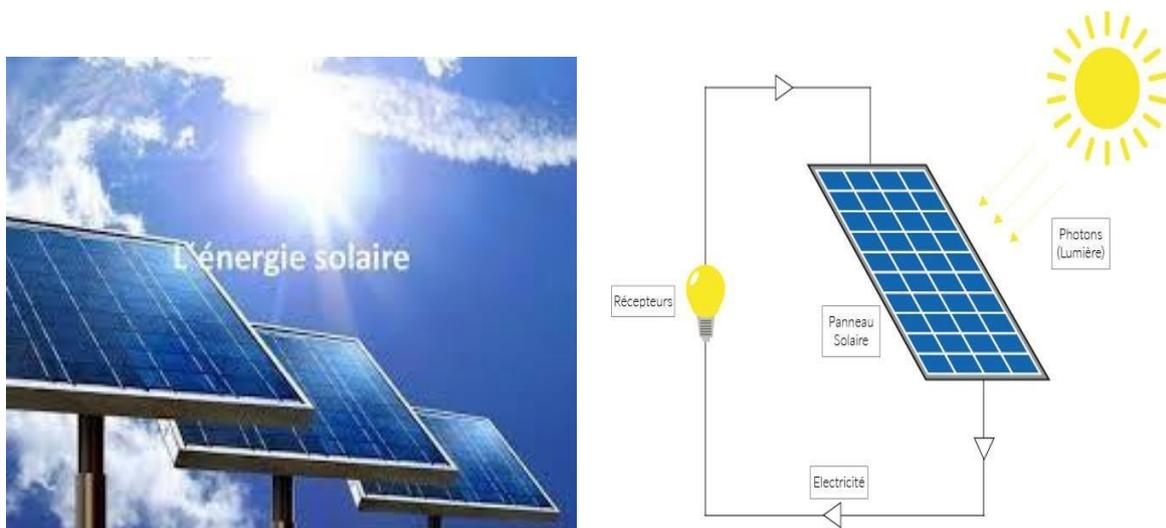


Figure 1.1. Energie solaire photovoltaïque

Energie solaire thermique

Ce type d'énergie est produit à partir de panneaux solaires thermiques posés sur le toit d'une construction pour capter la chaleur du soleil. L'énergie solaire thermique ainsi obtenue peut être employée de différentes façons : chauffage solaire, chauffe-eau, (figure 1.2).

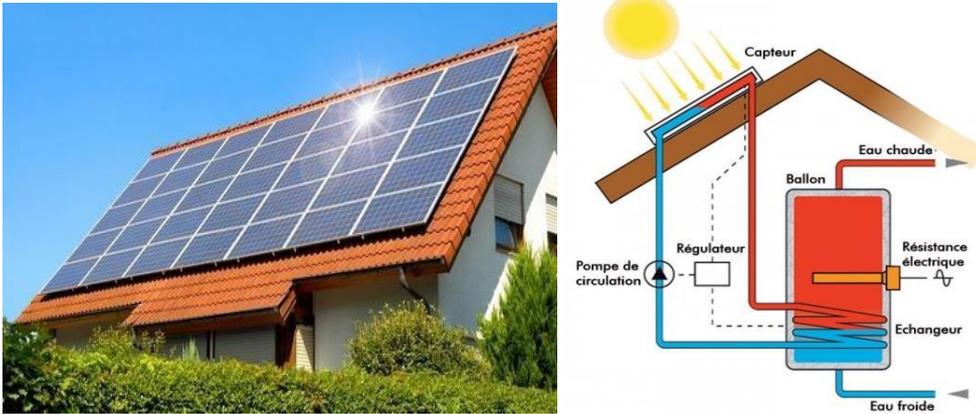


Figure 1.2 : Energie solaire thermique

Energie solaire thermodynamique

L'énergie solaire thermodynamique est produite par des centrales solaires à concentration. Cet équipement est composé de miroirs avec des fluides caloporteurs et d'un générateur d'électricité solaire. Tout comme les panneaux solaires thermiques, ces miroirs transforment l'énergie apportée par le rayonnement solaire en chaleur, mais à une température considérablement plus élevée. Cette dernière peut, d'ailleurs, aller de 250 à 800° en fonction des techniques utilisées.

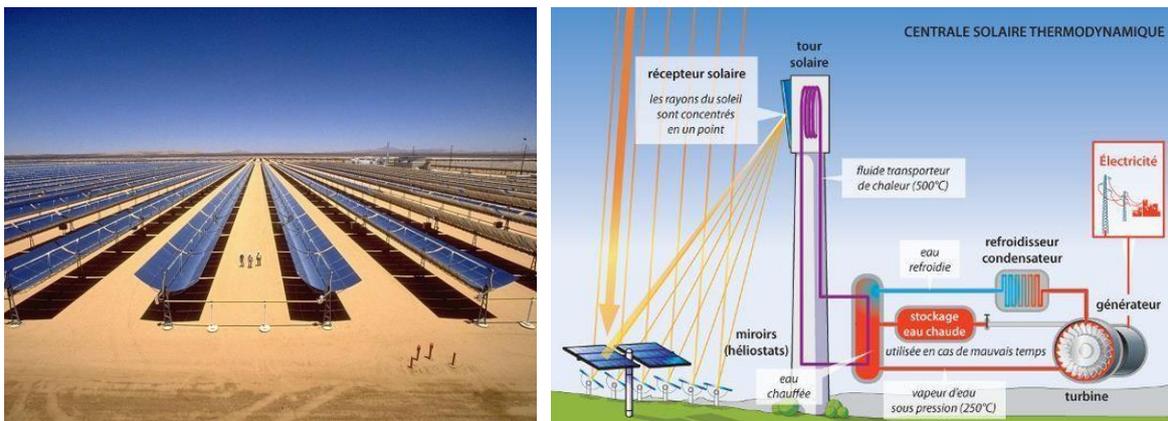


Figure 1.3 : Centrales solaires thermodynamique à concentration.

Énergie et cellule photovoltaïque

L'élément de base de l'énergie solaire photovoltaïque est la cellule photovoltaïque. De nos jours, il existe de nombreuses et différentes cellules photovoltaïques. Elles sont classées en trois générations [7-8] :

- La 1^{ère} génération : Renferme les structures composées de silicium monocristallin ou multi-cristallin
- La 2^{ème} génération : Rassemble les cellules dites à couches minces ou amorphe
- La 3^{ème} génération : Rassemble toutes les autres technologies telles que les cellules multi jonctions haute performance, les cellules organiques, les cellules organiques polymère(s), les cellules hybrides et les cellules de Graetzel.

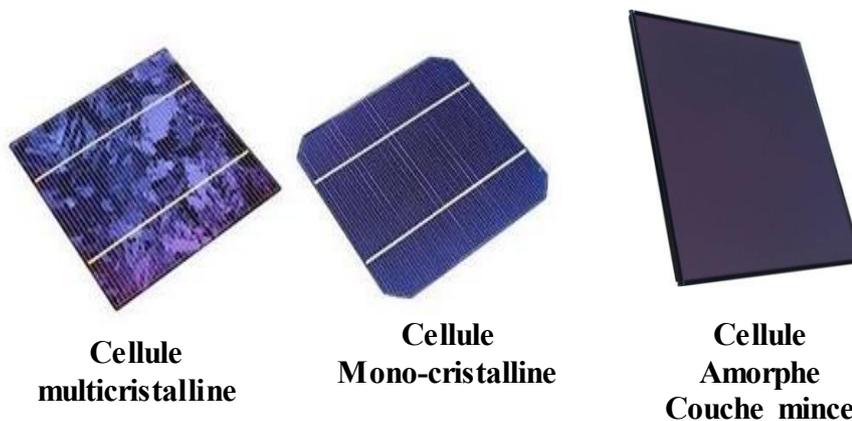


Figure 1.4 : Quelques types des cellules solaires photovoltaïques.

Cellule au silicium monocristallin

La cellule au silicium monocristallin est constituée d'un silicium formé d'un seul cristal ordonné. Une alternative à la cellule monocristalline est la cellule multi-Cristalline.

Avantages :

- Très bon rendement de 26.7%
- Bon ratio Wc/m² (~150 Wc/m²) ce qui permet un gain de place si nécessaire.
- Nombre de fabricants élevé.

Inconvénients :

- Fabrication plus délicate et donc plus coûteuse.
- Rendement faible sous un faible éclaircissement (plage d'utilisation : 100 à 1000 W/m²).

Cellule au silicium multi-cristallin

La cellule au silicium multi-cristallin est constituée de cristaux de 1mm à environ 2cm assemblés, appelé "grains".

Avantages :

- Les cellules sont de forme carrée permettant un meilleur foisonnement dans un module.
- Bon rendement de conversion environ 15%.
- Lingot moins cher à produire que le monocristallin.
- Nombre de fabricants élevé.

Inconvénients :

- Rendement faible sous un faible éclaircissement (plage d'utilisation : 200 à 1000 W/m²).
- Sensible à l'échauffement, forte baisse de rendement autour de 60°C.

Les cellules dites couches minces

Sont des cellules constituées d'un silicium ayant une structure atomique désordonnée, c'est à dire non-cristallisé. Ce matériau absorbe la lumière beaucoup plus qu'un silicium cristallin. Il fait partie de la technologie "couche mince" qui consiste à déposer sous vide sur un substrat (verre, métal, plastique...) une fine couche uniforme composée d'un et plus souvent de plusieurs matériaux réduits en poudre.

Avantages :

- Peut être appliquée sur une surface importante (4 voire 6 m²), et peut être ensuite découpés.
- Peut être utilisée sur des modules courbés ou souples.
- Peu sensible à l'échauffement autour de 60°C.
- Fonctionne à un très faible niveau de luminosité (à partir de 20 lux).
- Fabrication en principe moins onéreuse.

Inconvénients :

- Rendement bien inférieur à celui du silicium cristallin.
- Industrialisation encore peu développée par rapport aux technologies cristallines.
- Baisse de rendement dès les premières semaines d'exposition.

En 2017, l'institut de recherche allemand Fraunhofer (ISE) a battu son propre record et a réussi à atteindre un rendement de 22,3% avec une cellule solaire en silicium polycristallin [9]. Cette réussite a été rendue possible grâce à l'utilisation d'un silicium très pur et à

l'optimisation des étapes de cristallisation et de traitement des cellules. Etant donné que cette technologie représente environ 60% du marché mondial, c'est une avancée encourageante.

Etapes de fabrication d'un panneau solaire

Les cellules sont mises en série électrique, puis encapsulées entre une plaque de verre à l'avant et un autre matériau étanche à l'humidité à l'arrière. Elles forment un module photovoltaïque et finalement, un panneau solaire photovoltaïque.

Un panneau photovoltaïque est un système capable de capter l'énergie envoyée par le soleil vers la Terre, et de la convertir en courant électrique continu (figure 1.5).

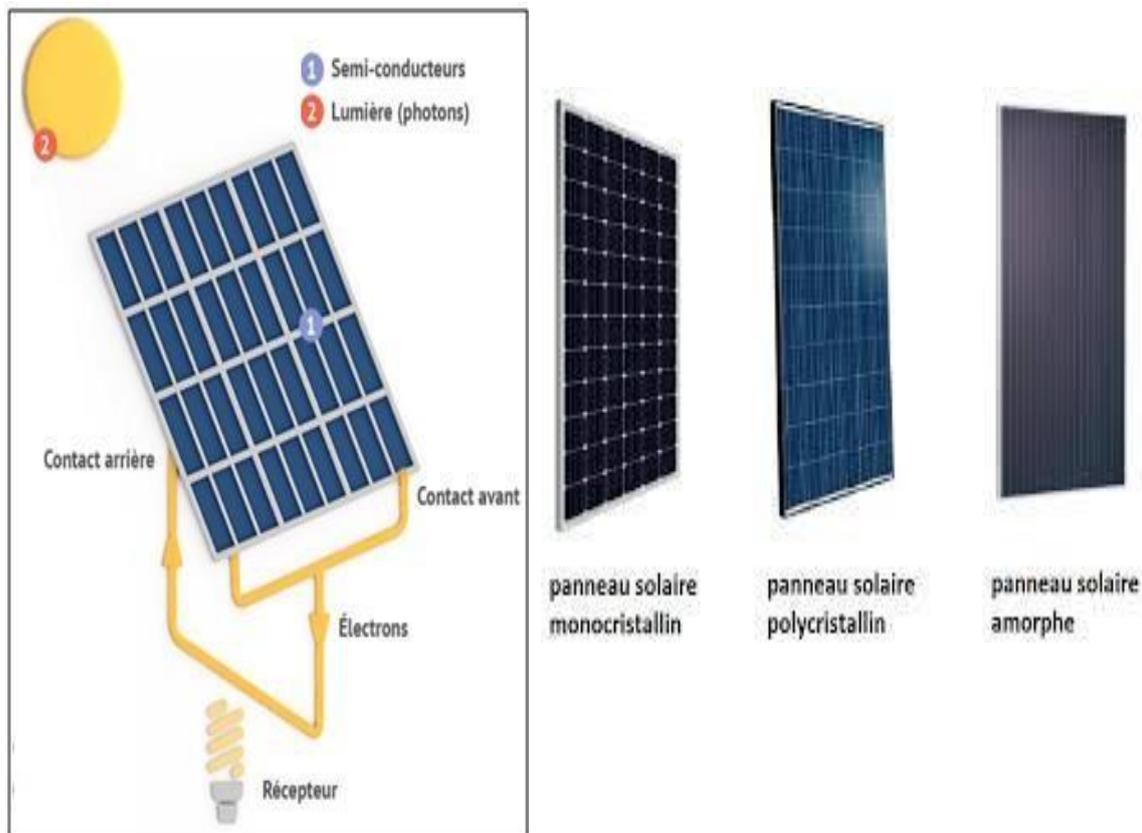


Figure 1.5 : Panneaux solaires photovoltaïques (mono-multi et amorphe).

Le silicium solaire

Le silicium constitue l'élément de base de l'énergie solaire photovoltaïque. En 2011, 87 % des installations photovoltaïques installées dans le monde comportaient du silicium mono ou multi-cristallin, bien qu'étant l'élément chimique le plus abondant sur terre après l'oxygène, le silicium ne peut pas être trouvé à l'état pur, il doit donc être extrait de la silice (SiO₂) (figure 1.6) selon cette réaction chimique simplifiée :



Le silicium est ensuite purifié, mis en forme puis dopé avant d'être utilisé, Toutes ces opérations ont un important coût énergétique [10-12].



Figure 1.6 : Différents minerais de quartz (SiO_2).

La réduction de la silice, c'est l'étape de la transformation de la silice sous forme de quartz en silicium de grade métallurgique (MG-Si). Cette réaction se fait par la réduction du SiO_2 par le carbone dans un four à arc à haute température. La purification de ce dernier par des procédés principalement chimiques fournit le silicium poly-cristallin [10-13].

Cependant, pour des applications photovoltaïques, on doit passer du silicium grade métallurgique (pureté 98-99%) au silicium grade solaire (SoG-Si) de haute pureté (99,99999 %) ce qui signifie que le silicium doit être davantage purifié. Il ne devient hautement pur qu'après avoir subi différents traitements physiques et chimiques complémentaires.

Une fois l'étape de purification terminée, viendra l'étape de la recristallisation du silicium. C'est en adaptant l'étape de la recristallisation, que le silicium va devenir soit monocristallin, soit multi-cristallin.

Cristallisation du silicium

Pour la recristallisation du silicium deux grandes voies principales sont possibles :

Le tirage Czochralski (CZ)

Le silicium monocristallin (sc-Si) est obtenu par croissance ou étirage d'un lingot cylindrique à partir d'un monocristal.

La fabrication du silicium monocristallin est réalisée selon le principe du procédé de Czochralski (figure 1.7). Il consiste à mettre la matière première en fusion dans un creuset en quartz où elle est maintenue à l'état liquide, mais à la limite de la solidification, par chauffage. L'atmosphère est alors neutralisée grâce à l'injection d'argon, afin d'éviter tout problème d'oxydation. Un germe monocristallin présentant une orientation cristallographique connue est mis en contact avec le liquide, puis progressivement tiré vers le haut (vitesse de 1 mm/sec) et

mis en rotation (30 tours/min). Du silicium liquide est alors entraîné à sa suite. Il va rapidement refroidir et donc se solidifier, tout en adoptant l'orientation cristallographique du précurseur. Il se forme un seul et unique cristal géant de forme cylindrique [14-15].

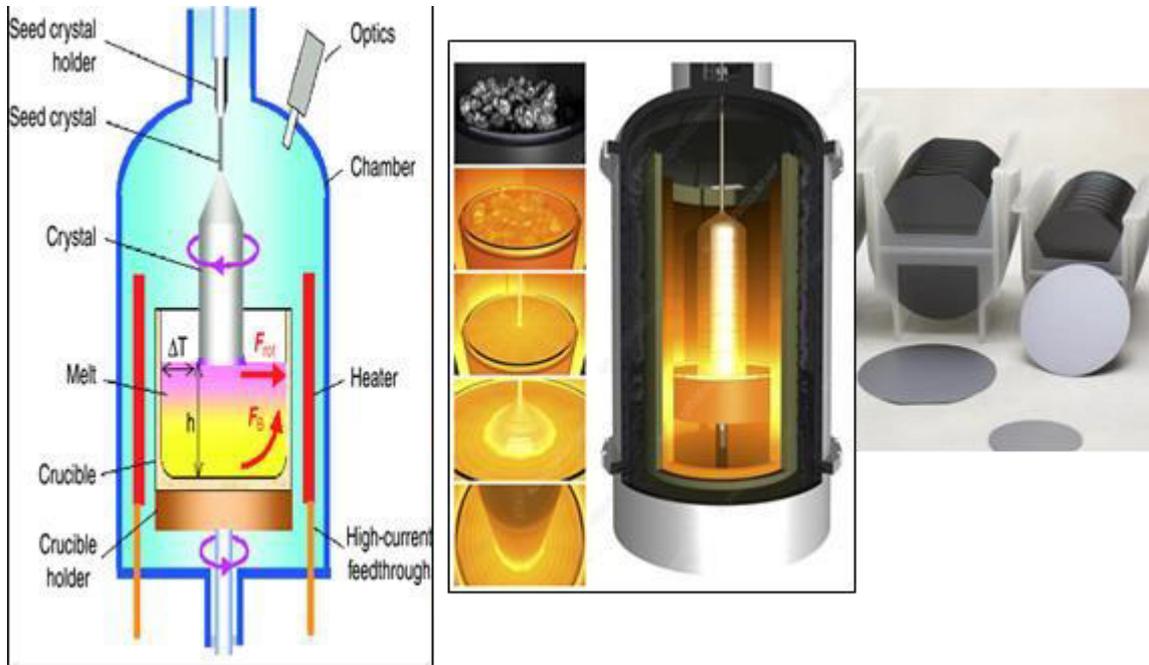


Figure 1.7 : Croissance du silicium monocristallin par procédé CZ [14-15]

La solidification directionnelle

C'est la technique que le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) adopte pour la fabrication des lingots parallélépipédiques de silicium multi-cristallin (mc-Si) par solidification dirigée (figure 1.8). Le principe de cette technique, consiste à mettre du silicium dans un creuset en quartz recouvert d'une couche de nitrure du silicium (Si_3N_4) de manière à ce que la silice du quartz ne réagisse pas avec le silicium liquide. Il suffit de placer le silicium en fusion dans un creuset en graphite puis de la refroidir par le bas durant plusieurs dizaines d'heures par la méthode d'échangeur de chaleur HEM (Heat Exchanger Method).

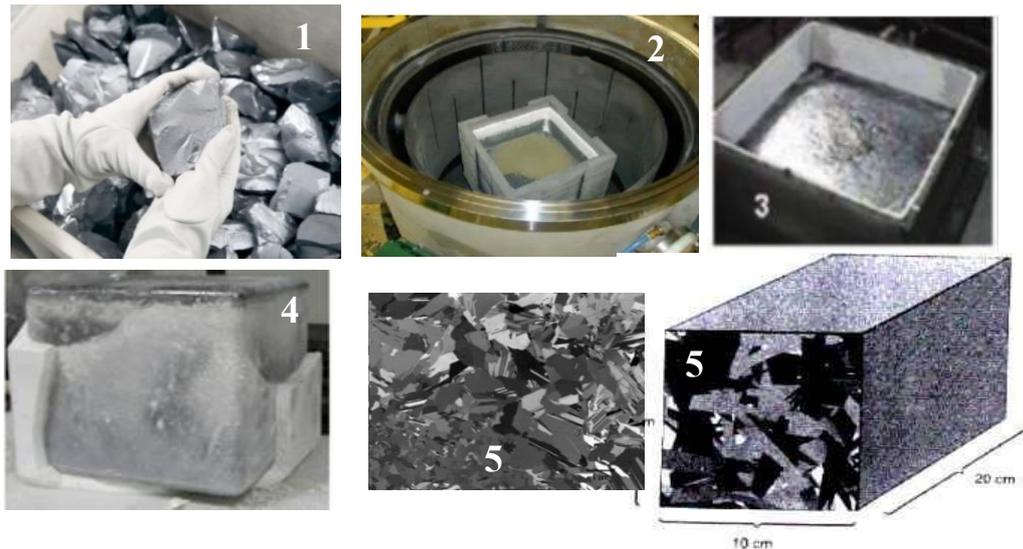


Figure 1.8 : (1) Silicium grade solaire (feedstock) (2) Silicium en fusion dans un creuset en quartz (3) silicium solidifié (4) lingot (5) briquette et plaquette.

La solidification se fait donc de bas en haut, tout en causant l'apparition de plusieurs cristaux à gros grains dans la colonne permettant la formation des cristaux multi-cristallins de taille et d'orientation différente. Un lingot de forme parallélépipédique de 75Kg est obtenu.

Technique de sciage des lingots et la mise en forme des plaquettes

Une fois la cristallisation terminée, les lingots doivent être usinés et découpés en plaquettes. Les lingots du silicium de forme cylindriques (monocristallin) ou parallélépipédiques (multi-cristallin) obtenus à l'issue de l'étape de croissance et de solidification sont ensuite sciés en fines plaquettes (wafers) de 200-300 μm d'épaisseur.

Trois méthodes principales de sciage de lingot sont utilisées et développées industriellement [16] :

- La technique de sciage annulaire : technique antérieure et en voie de disparition.
- La technique de sciage par fil à diamant.
- La technique de sciage par fil en acier « slurry ».

La technique de sciage par fil à diamant

Un fil diamanté est un outil utilisé pour découper des lingots de silicium en fines plaquettes. Il s'agit d'un outil de sciage filiforme fabriqué avec une fine corde à piano avec des granules de diamant fermement attachés comme il est plus fin qu'un cheveu humain (figure 1.9) [17]. Le Diamon Wafer Scie (DWS) est une nouvelle génération de sciage, elle offre plusieurs avantages, notamment une perte du silicium moindre, un coût de découpe réduit et un grand respect pour l'environnement par rapport au procédé par scie à fil en acier [18].

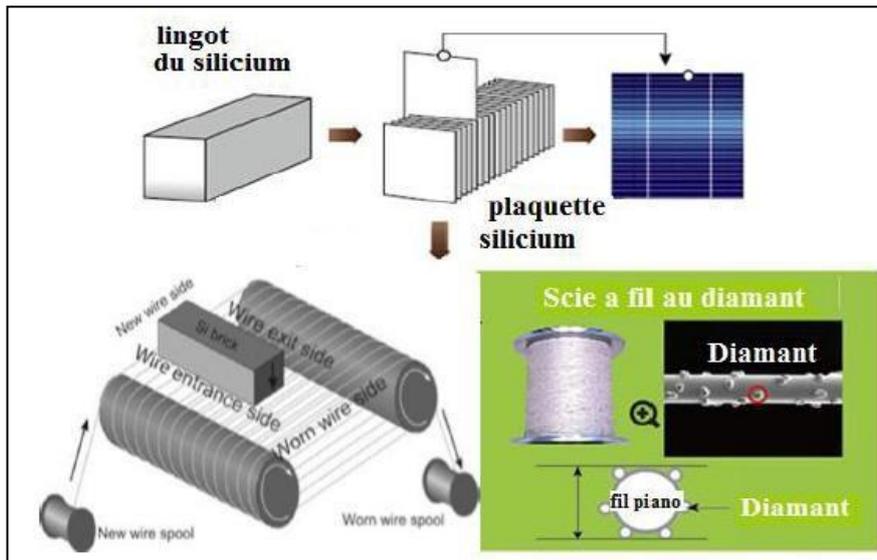


Figure 1.9 : Sciage de lingot du silicium par fil à diamant.

Technique de découpe « slurry »

C'est la technique de sciage utilisée actuellement par le CRTSE, la figure 1.10 représente la machine de découpe de lingot (mc-Si) utilisé par le CRTSE.



Figure 1.10 : Machine de découpe de lingot du silicium multi-cristallin, HCT- CRTSE.

Le principe de cette technique consiste à utiliser un fil en acier de diamètre de l'ordre de 0,2 mm fourni par une bobine émettrice enroulé plusieurs centaines de fois sur quatre guide-fils formant ainsi une nappe. Ce fil, entraîné à une vitesse d'une dizaine de mètres par seconde (10 m/sec) sert de véhiculer à un mélange d'huile et d'abrasif (appelé slurry) déversé sur la nappe qui coupe et rode le bloc de silicium qui traverse la nappe. La (figure 1.11) illustre le

principe du procédé, montrant les quatre guide-fils supportant la nappe, les bobines émettrice et réceptrice de fil, et une brique de silicium traversant cette nappe [3-5].

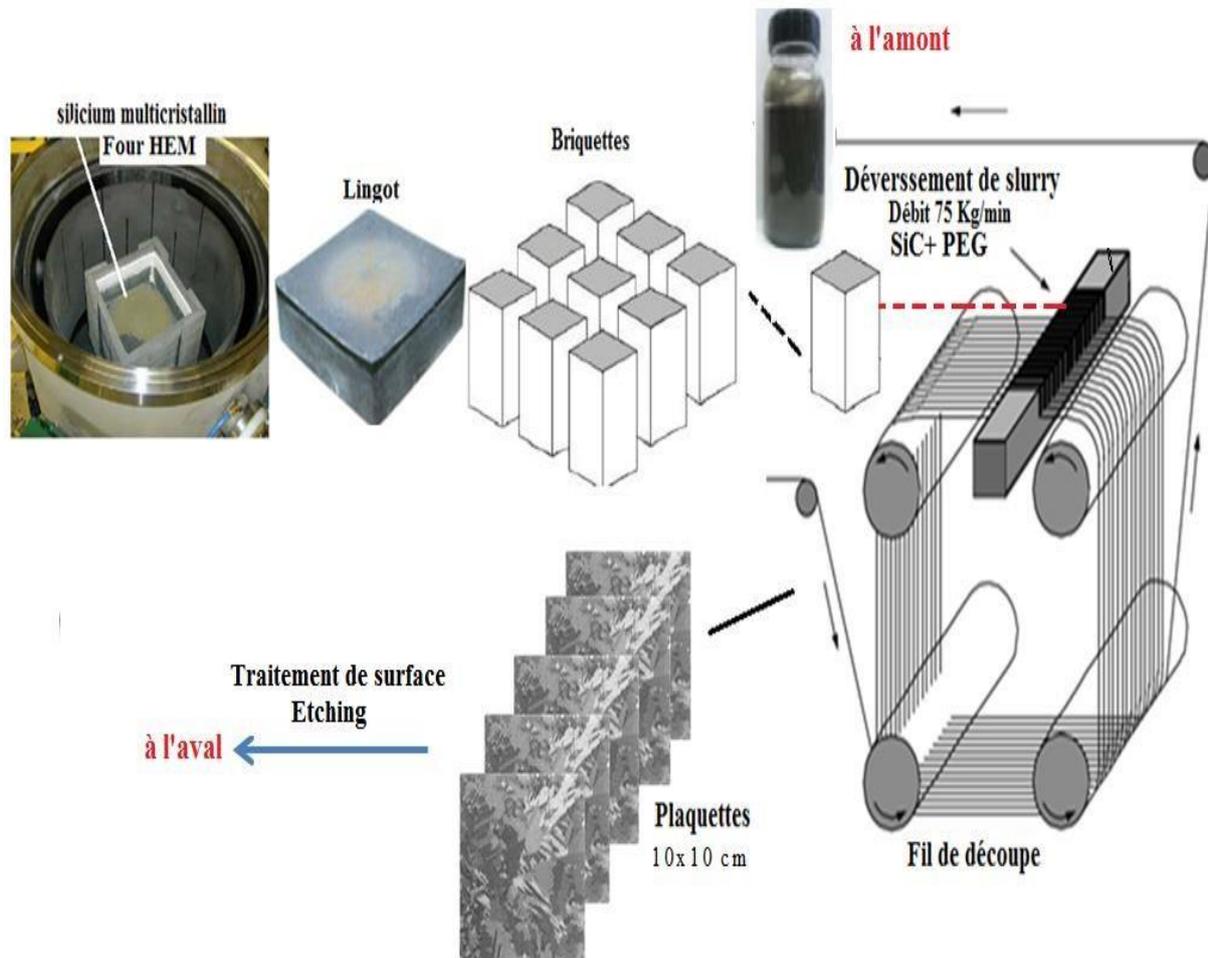


Figure 1.11: Schéma de principe d'une scie à fil « slurry ».

Les grains d'abrasif SiC sont emprisonnés entre le fil et le bloc de silicium, ils enlèvent des fragments de matière par divers mécanismes, fragments évacués ensuite par le *slurry*. L'épaisseur des plaques est déterminée par le pas des fils de la nappe.

Ce procédé permet d'obtenir des centaines, voire des milliers de plaques en une seule opération avec un très bon état de surface et une perte de matière due aux traits de découpe minimisée. Il présente néanmoins des problèmes de casse de fil ou de plaques ou de divers défauts dont les origines ne sont pas toujours parfaitement identifiées.

Caractéristiques de l'abrasif « SiC »

Le slurry utilisé par la technique de découpe fournie par HCT, contient 32 Kg de l'huile de coupe du nom commercial HS20 (PEG) additionné avec 50kg du SiC, la densité du mélange est de 1,57. Le SiC est produit par un processus impliquant la réaction électrochimique de la

silice - sous forme de quartz avec du carbone sous forme de coke de pétrole brut. Le mélange stoechiométrique est mis à réagir dans un four à résistance électrique et à une température supérieure à 2200°C pour donner des cristaux de haute qualité.

Les gros cristaux sont ensuite séparés, broyés et nettoyés des impuretés magnétiques dans des séparateurs magnétiques à haute intensité et ensuite classés en fractions de taille étroite pour convenir à l'utilisation finale.

Deux types de SiC existent (SiC vert et SiC noir). Le SiC utilisé pour la découpe de lingot du silicium est d'une couleur noire (Black SiC) de grade F500. Le grade F500 utilisé correspond à une part dominante des grains (> 50%) de taille comprise entre 11,8 et 13,8 µm. Le SiC est utilisé également pour broyer la fonte, les métaux non ferreux, le caoutchouc, le cuir, le plastique, le bois, les roches minérales, etc. Il peut également être utilisé pour fabriquer des produits réfractaires de haute gamme.

a. Répartition granulométrique

L'abrasif fourni à la firme Photowatt par ESK est un mélange de grains plutôt compacts et de grains plutôt allongés, voire aciculaires. Une étude réalisée à Photowatt a fourni la répartition de la taille des grains. La dimension maximale de 273 grains a été mesurée. Ces mesures qui donnent une moyenne de $13,14 \pm 4,95$ µm ont été regroupées sur la (figure 1.13). Elles donnent une mini taille de 4 µm et une maxi taille de 38 µm.

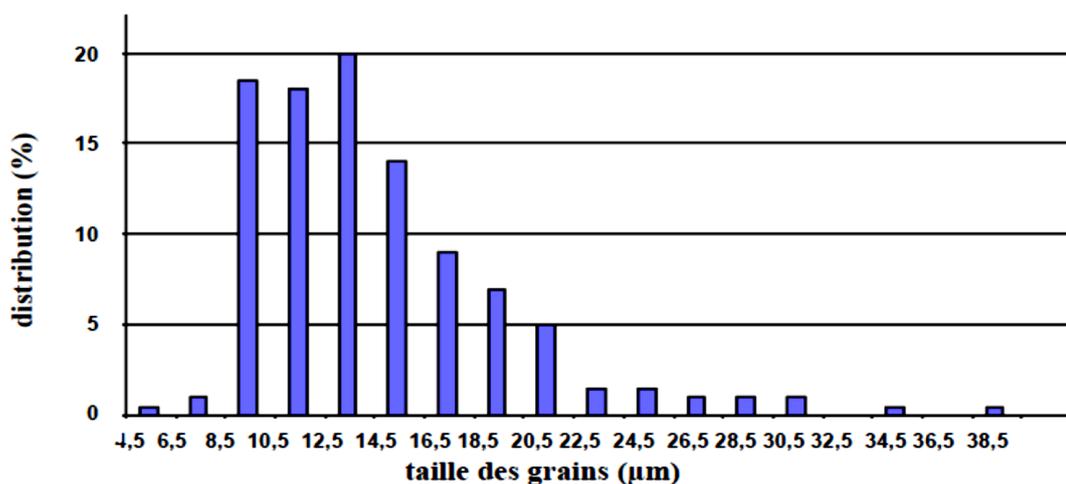


Figure 1.12 : Histogramme de répartition granulométrique – abrasif ESK F500.

Cet histogramme nous montre que la part dominante des grains se situe entre 11,8 et 13,8 µm et environ 19% des grains ont une taille supérieure à 18,5 µm et 28 % des grains ont une taille supérieure à 16,5 µm.

b. Propriétés physico-chimiques

Les tableaux 1-1, 1-2, 1-3 et 1-4 donnent la composition chimique et les caractéristiques physico-chimique du SiC noir et du Silicium pur.

Tableau 1.1 : Composition chimique du SiC.

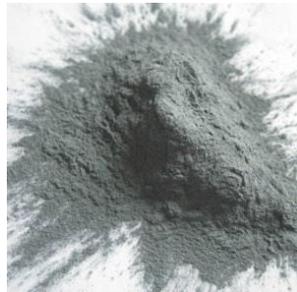
SiC (grade F500) 12 μ m	Noir	
SiC	98,5-99,4%	
Fe ₂ O ₃	0.05-0.1 %	
F.C	0.06-0.15	
SiO ₂	0.2%	

Tableau 1.2 : Caractéristiques physico-chimiques du SiC.

SiC (F500)	
Point de fusion	2250°C
Densité	3,90
Dureté	9,2
Température d'ébullition	1900°C
Minéral de base	α -SiC
Réseau cristallin	Hexagonal
Couleur	Noir

Tableau 1.3 : Pureté du silicium de différents grades

Silicium	Grade métallurgique	Grade solaire	Grade électronique
Pureté (%)	98-99	 99,999 999 %	99,999 999 999 %

Tableau 1.4 : Caractéristiques physico-chimiques du silicium

Silicium pur	Si (diamètres des particules (1-2 μ m))
Masse volumique kg/m ³	2330 kg/m ³
Masse atomique g/mol	28,085 50 g/mol
Température de fusion (°C)	1415
Température d'ébullition (°C)	2355
Forme cristalline	Cubique
Couleur	Gris
Dureté	6,50

Les pertes dues à l'opération de découpe

La production de silicium photovoltaïque avoisine aujourd'hui 500 000 tonnes par an. Or, sur les 470 000 tonnes produites en 2017, pas moins de 200 000 ont été réduites en copeaux lors de la découpe des lingots de silicium pur en cellules solaires. Ces copeaux, inexploitable, représentent une perte de près de 40% de matières premières, la plus grande perte dans la chaîne de production photovoltaïque. Un gaspillage d'autant plus inacceptable que la production d'une tonne de silicium photovoltaïque nécessite 5 tonnes de ressources naturelles, et que cette production sera de 800 000 tonnes d'ici à 2022. Jusqu'à présent, toutes les tentatives de recyclage des copeaux, appelés kerf's, se sont heurtées à la difficulté de purifier ces derniers, contaminés par d'autres produits lors de la découpe.

La figure 1.13, donne la répartition du coût relatif de la production du module PV de silicium cristallin, en particulier l'étape de sciage de lingot qui représente environ 24% du cout total d'un panneau solaire.

Ces problématiques sont les raisons qui ont motivé l'objectif de ce travail.

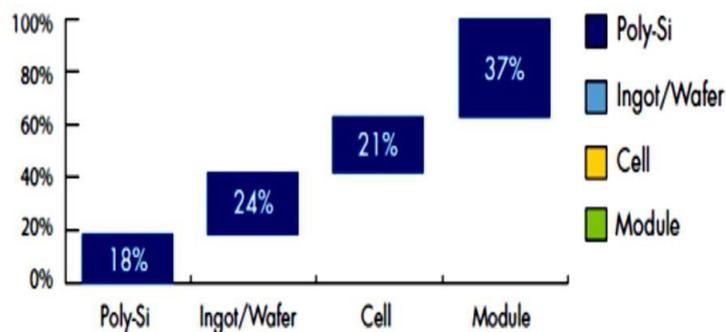


Figure 1.13 : Répartition du coût relatif de la production du module PV de silicium cristallin [4].

Chapitre 2 :
Traitement des
effluents du processus
photovoltaïque

Effluents photovoltaïques

Le CRTSE réalise toutes les étapes de la fabrication de module photovoltaïques, de la matière première jusqu'au produit final. La chaîne de production photovoltaïque passe par 04 étapes principales selon le schéma illustrer sur la (figure 2.1).

Etape 1 : raffinage du silicium à partir du quartz pour l'obtention du silicium grade métallurgique, grade électronique et grade solaire.

Etape 2 : cristallisation du silicium et mise en forme des plaques

Etape 3 : fabrication des cellules solaires, cette étape englobe les traitements suivants :

- Traitement de surface (décapage, dégraissage).
- Diffusion du bore et du phosphore (dopage et jonction P-N).
- Métallisation par sérigraphie.
- Texturisation.

Etape 4 : L'encapsulation : assemblage des modules (montage de panneau et modules photovoltaïques).

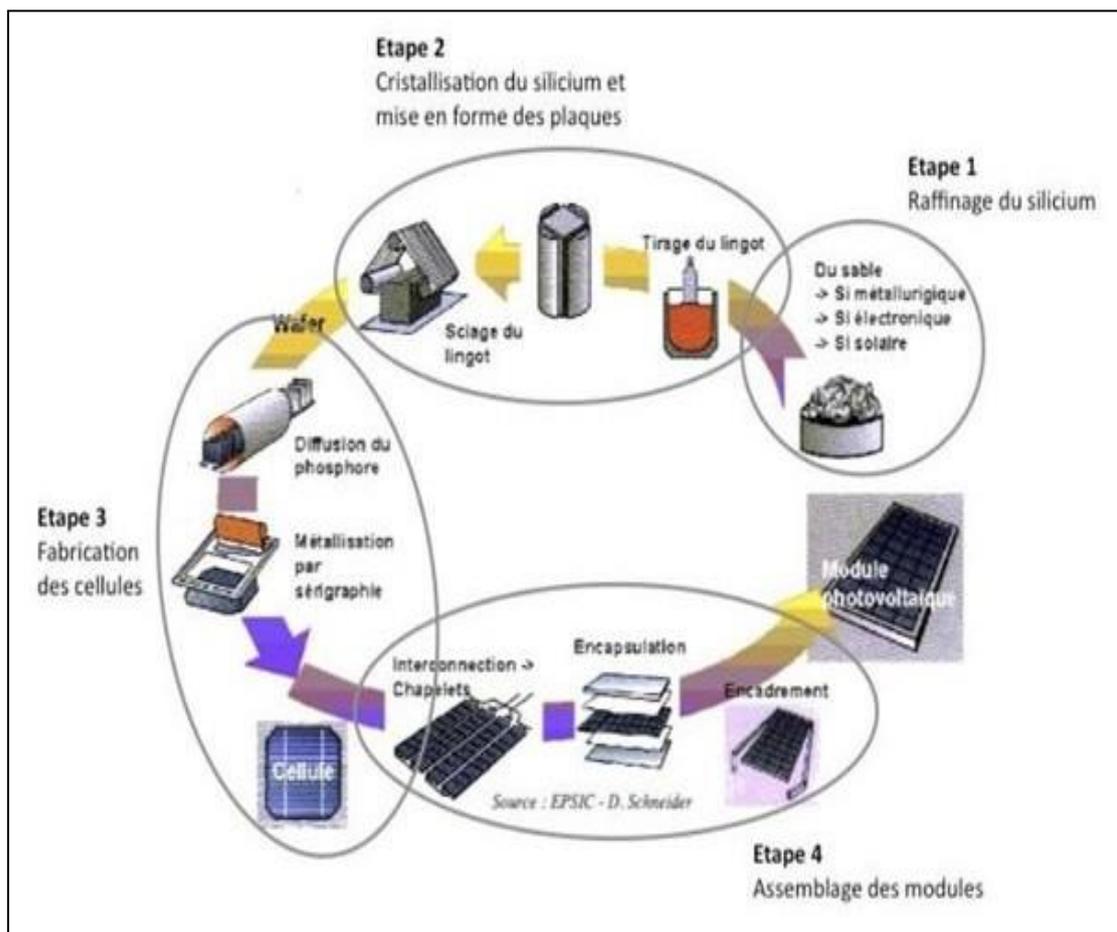


Figure 2.1 : Chaîne de production d'un panneau solaire photovoltaïque

Les impacts environnementaux de l'industrie photovoltaïque se situent nécessairement dans les différentes actions réalisées pour la production de cellule solaire. Les différentes étapes de la chaîne photovoltaïque génèrent des rejets liquides très néfastes, il est donc essentiel d'en contenir la production et d'en maîtriser le devenir.

Ces rejets qui peuvent être rencontrés à l'amont ou à l'aval de la chaîne de production sont répertoriés en deux catégories distinctes :

A l'amont de la chaîne de production du processus photovoltaïque (étape 2)

Il s'agit des risques liés aux rejets de fluide de coupe générés des opérations de découpe des lingots du silicium. Une huile de coupe qui peut former un film mince à la surface de l'eau, qui nuit au transfert de l'oxygène de l'atmosphère vers l'eau, et provoque alors des perturbations au niveau de l'écosystème.

C'est un rejet issu de la technique slurry de sciage et qui engendre une perte massive de matière, seulement 60% de la masse du lingot sont transformés en plaquettes, le reste étant sous forme de fines particules de silicium mélangées avec du fluide de coupe (PEG), d'abrasif sous forme de microbilles de SiC et des fragments métalliques (Fe, Cu, Zn...) issus de l'acier de câble. Près de 40% du silicium grade solaire est rejeté, un déchet industriel qui pourrait désormais être recyclé et valorisé.

Ces déchets constituent une ressource potentielle et encore inexploitée pour la production de silicium de grade solaire. En 2010, plus de 100 kT de silicium ont été jetées pour environ 145 kT de silicium « utile »

A l'aval de la chaîne de production du processus photovoltaïque (étape 3)

Il existe une autre catégorie d'effluents, issus des opérations de traitement de surface des plaquettes du silicium ainsi que des flux élevés d'eaux de rinçage contaminés mis en circulation. Sont essentiellement des bains usés riches en fluorure, nitrate, matières organiques et en métaux lourds. Ces rejets sont extrêmement hétérogènes et sont caractérisés par un pH très acide, une concentration en fluorure qui excède 1000mg/l et une turbidité élevée [19,20]. Leur quantité et leur qualité varient en fonction du procédé mis en œuvre. Elles présentent souvent un large spectre de polluants chimiques à divers niveaux de toxicité. Une des conséquences de cette pollution est la diminution de la présence d'oxygène dans l'eau.

Le tableau 2.1, donne les principaux produits chimiques (acide, bases, gaz, métaux...) utilisés pour la fabrication des cellules PV.

Tableau 2.1 : Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules PV.

	Composés	Dangers	Protection des personnes	Polluants de l'air	Polluants de l'eau	Traitement des rejets
Etape 1. Raffinage du silicium						
silice	SiO ₂	irritant	masque	poussières fines		filtres
acide chlorhydrique	HCl	toxique	extraction, équipements personnels	SiH ₄ ,	HCl	lavage des gaz, neutralisation des effluents liquides
hydrogène	H ₂	explosif		SiHCl ₃ ,		
trichlorosilane	SiHCl ₃	toxique		SiH ₂ Cl ₂ ,		
Etape 2. Mise en forme des plaques						
slurry	PEG, SiC	--	--	--	PEG, SiC,	Sté spécialisée
Etape 3. Fabrication des cellules						
acide fluorhydrique	HF	toxique	extraction, équipements personnels de protection	HF	HF	lavage des gaz, neutralisation des effluents liquides
acide acétique	CH ₃ COOH	corrosif		H ⁺	CH ₃ COOH	
acide nitrique	HNO ₃	corrosif		NO _x	HNO ₃	
soude	NaOH	corrosif		NaOH	NaOH	
alcool isopropylique	IPA	irritant		COV	--	
trichlorure de phosphore	POCl ₃	toxique		HCl	--	
tétrafluorure de méthane	CF ₄	effet de serre		HF, SiF ₄ ,	--	
				COF ₂ , CO,		
				F ₂		
silane	SiH ₄	pyrophorique		SiO ₂	--	
ammoniac	NH ₃	toxique		NH ₃	--	
fibre de verre	Pb	toxique		Pb	--	
aluminium	Al			Al	--	
argent	Ag		Ag	--		
liant des pâtes métalliques	Solvants org.	irritant	COV	--	condensation et combustion	

Procédés de traitement des effluents photovoltaïques

Procédés de traitement des effluents de surface « à l'aval »

Dans cette catégorie de rejet, pour séparer la matrice liquide des substances qu'elle véhicule, la plateforme de recherche sur les effluents industriels semi-conducteurs photovoltaïque, met en œuvre différents procédés :

- Procédés Physico-chimiques.
- Procédés Electrochimiques.
- Procédés Membranaires.
- Procédés D'oxydation Avancées Photo-catalytiques -AOP
- Adsorption Et Bio-adsorption.[21]

Conventionnellement ces rejets sont traités par un procédé physico-chimique de la neutralisation à la chaux ou autre sel de calcium suivi par une coagulation floculation aux sels d'aluminium [15]. Néanmoins, ce procédé présente quelques inconvénients dont les plus contraignantes sont la nécessité d'utiliser des produits chimiques ainsi que la génération d'une quantité importante de boues, qui doivent être pris en charge dans un centre spécialisé de stockage afin d'éviter les phénomènes de lessivage [22-23].

Dans ce contexte, un procédé électrochimique prometteur permettant de se passer des coagulants et des floculants chimiques par la génération d'espèces coagulantes *in situ* est rendu possible grâce à la dissolution d'anodes en fer ou en aluminium par oxydation lors d'un passage de courant à travers un réacteur d'électrocoagulation [19-23].

D'autres part, le traitement des effluents à l'aval connaîtra l'introduction d'autres procédés tel que les procédés innovants des techniques membranaires (nano-filtration, osmose inverse [23-25], d'oxydation avancée (POA), l'électro adsorption et la valorisation des boues produites par voie physico chimique par procédé de frittage en vue de leur valorisation [19].

Il est également à noter que le fluorure de calcium (CaF_2) peut servir à la fabrication de fluorure d'aluminium ou d'acide fluorhydrique (HF), d'où notre intérêt à valoriser ce sous-produit du traitement des effluents HF [26].

Pour la partie « procédé d'oxydation avancée », il s'agira d'une combinaison d'un catalyseur semi-conducteur tels que le dioxyde de titane (TiO_2) avec un procédé électrochimique pour la minéralisation des solutions aqueuses contenant des composés organiques (les agents complexant (EDTA, acide citrique...), le PEG, l'isopropanol, les surfactants, etc.) qui sont des polluants récalcitrants souvent présents dans les rejets du processus photovoltaïque.

L'intérêt de ce procédé intégré est d'une part la formation *in situ* des radicaux hydroxyles OH^* qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Et d'autre part l'élimination des métaux lourds dérivants de processus spécifiques et que l'on trouve dans les rejets des eaux de rinçage, en particulier : cuivre, chrome par procédé d'électrocoagulation grâce à la production d'espèces coagulantes *in situ*. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur tel que (TiO_2) par une source de lumière ultraviolette en phase aqueuse.

Le traitement par photo-catalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ($\lambda < 400 \text{ nm}$) afin d'induire des réactions d'oxydoréduction [27-29].

Procédés de séparation et de la purification du mélange silicium/SiC « à l'amont »

Les effluents à l'amont de la chaîne de production de la cellule solaire sont constitués majoritairement de silicium, de SiC, du PEG, d'oxyde natif de silicium (SiO_2) ainsi que des fragments métalliques (fer, cuivre, Zinc...).

La séparation de PEG a été réalisée par plusieurs méthodes : centrifugation, extraction liquide-liquide. A cet effet, une séparation efficace par extraction liquide-liquide suivie d'un procédé de distillation a été réalisée par Hecini *et al* en 2016 [5].

Selon Zhou *et al* [30] et Z. Jiangshan *et al* [31], les fragments métalliques peuvent être facilement éliminés par lixiviation acide à l'aide de l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Par séparation magnétique selon Boutouchent-Guerfi *et al* [32] et par solidification directionnelle selon Wang *et al* [33].

En revanche, la séparation des particules de silicium et de SiC s'avère compliquée, celles-ci présentant des tailles et des densités relativement proches. En effet, de nombreux efforts sont menés pour trouver des méthodes efficaces et rentables pour séparer le Silicium du SiC.

Trois voies de recyclage et de purification sont envisageables : la voie dite « chimique » qui est réalisée en phase aqueuse ou organique, la voie dite « physique » et la voie « thermique » qui est réalisée à partir de silicium fondu. Toutefois, une efficacité importante a été enregistrée en combinant la voie chimique et physique.

Traitement par voie « chimique et physique » de recyclage du slurry

La difficulté de séparer les particules SiC du silicium cristallin complique considérablement le recyclage. Des tentatives de séparation ont été réalisées par plusieurs auteurs.

Bien que le SiC (densité = 3,2) soit significativement plus lourd que le Si (densité = 2,32), la séparation entre le SiC et le Si n'est pas efficace même en utilisant une centrifugation à haute gravité avec un fluide lourd [33].

Un procédé breveté appelé « flottation à mousse » a été proposé par Billiet et Nguyen [1] afin de séparer le silicium du SiC par l'utilisation des tensio-actifs qui ont une forte sélectivité avec le silicium.

Dans un autre travail, proposé par Wu *et al* en 2009 [34] et par Tsai *et al* en 2011[35] le SiC a été séparé du Silicium par un procédé d'électrophorèse basé sur le principe de la sédimentation et de la différence de densité des deux matériaux sous l'effet du champ électrique.

En considérant les différences des propriétés hydrophiles/hydrophobes et de la différence de densité des matériaux, Lin et Tai en 2010 [36] ont développé une méthode de purification dite « transfert de phase » avec une phase organique (combustible diesel par exemple) vers laquelle les particules hydrophobes (SiC) se dirigent et une phase aqueuse où les

particules hydrophiles (Si) restent. Le silicium a été séparé du SiC avec une pureté de l'ordre de 99%.

La sédimentation continue des particules en suspension dans un fluide a permis d'atteindre une pureté de 88% du silicium dans un travail réalisé par L. Zhang *et al* en 2012[37]. Deux ans plus tard la sédimentation continue a été couplée avec la méthode de transfert de phase par Xing *et al* [38] qui ont obtenu un silicium de pureté supérieure à 99,96%. A partir du même principe, les travaux de Hsu *et al* [39] ont permis de produire un silicium avec une pureté de 95%, pour un rendement de matière de 80%.

Li *et al* [40] réussissent à obtenir du Silicium hautement pur (99,96%) grâce à un procédé de sédimentation physique

L'éluatriation en eau supercritique (25 MPa, >400°C) a également été utilisée pour séparer les particules selon leur taille, 70% du silicium cristallin a été récupéré avec une pureté de l'ordre de 99% [41].

En se basant sur la force centrifugeuse, Sergiienko *et al* [42] ont proposé une méthode de séparation par l'utilisation d'un hydro-cyclone, une poudre avec 95% du SiC a été obtenue.

Sur la base des phénomènes d'hydrophiles et d'hydrophobicité des particules, Liet *al*. En 2017 [43] ont adopté la flottation pour récupérer environ 52,8% de SiC.

En 2019, une nouvelle méthode combinant l'électromagnétique et la technologie de traitement des scories a été étudiée avec succès par Xin Li *et al* [44], une pureté du silicium d'environ 99,47% a été obtenue.

Traitement par voie « thermique » de recyclage du slurry

Wang *et al*. [45,46] ont réalisé un traitement combiné chimique par lixiviation acide et thermique. Ils ont pu récupérer un autour de 45 %, du silicium en combinant la lixiviation à l'aide d'un acide suivi d'une étape de fusion dans un four inductif (4 à 15 heures) puis une étape de solidification directionnelle. En effet, la différence de température de fusion entre le silicium et le SiC a permis l'agrégation du silicium à haute température (1500°C), à partir du mélange. Le silicium récupéré a été réutilisé et une cellule solaire d'un rendement de 12,6% a été obtenue.

La technique de la carbo-réduction étudié par Liu *et al* [47], a permis également de séparer le silicium du SiC Une pureté de 99,15% du silicium avec un rendement global de 63% a été obtenue

Récemment, une méthode de recyclage et de purification en combinant un procédé d'affinage avec un procédé électromagnétique a été étudié par Zhu *et al*. [48]

Hariharan et Javi ont déposé un brevet sur la carbo-réduction pour la purification du silicium dans un four à arc en utilisant la sciure issue de la découpe des wafers comme matière première. Le SiC a été utilisé comme agent réducteur et de la silice (SiO_2) a été ajoutée pour atteindre les conditions stœchiométriques. D'après ce brevet, un silicium de pureté supérieure à 99,9% est produit, avec des teneurs en carbone inférieures à 100 ppm et des teneurs en éléments dopants inférieures à 1 ppm [49].

Une étude a porté sur la séparation du SiC par carburation (cimentation) de l'aluminium sous argon à 1500°C , à partir d'un alliage aluminium-silicium [50]. Toutefois, le silicium est contaminé par le carbure d'aluminium (Al_4C_3).

L'utilisation de champs magnétiques permet d'extraire le fer, issues de l'érosion de la scie, sur lesquelles s'attachent des particules de SiC. 80% du SiC ont été récupérées à l'aide de ce procédé [51]. Hariharan et Javi ont déposé un second brevet [52], basé sur la réactivité du silicium avec le chlore (sous forme de chlorure d'hydrogène) pour convertir le silicium en halosilanes qui sont ensuite pyrolysés pour produire du silicium de haute pureté (>99,999%).

Des auteurs [53,54] proposent de remplacer les particules de SiC par de l'alumine, à cause de la plus grande différence de densité entre l'alumine (3,95) et le silicium (2,33), facilitant ainsi la séparation des deux matériaux. Les travaux de Kong [54] ont permis de produire un silicium dont la pureté est proche de 99,9% pds, suite à une flottaison à mousse couplée à la lixiviation acide.

Une nouvelle approche a été étudiée par des chercheurs du Centre Heimholtz de Dresde-Rossendorf [56], afin de développer un processus unique « Compactage et fusion » pour compacter et fondre les coûteux déchets de silicium et éliminer les impuretés, afin de pouvoir les réutiliser dans la fabrication de panneaux solaires. Les impuretés réduisent l'efficacité des panneaux solaires, à cet effet, il faut des matériaux très propres à l'issue du processus de recyclage. L'équipe a commencé par développer un procédé pour compacter la poudre fine sous forme de granulés. Mais cela n'est pas si simple, car ces minuscules particules présentent un risque d'explosions dangereuses, et il n'est pas facile de les compacter. Un partenaire du projet installé en Italie et spécialisé dans la purification du silicium recyclé, a l'expertise nécessaire pour produire ces granulés de façon sécurisée. Les particules de carbone contenues dans la poussière produisent cependant de petites particules de SiC qui constituent un déchet durant le processus de fusion. Ces particules doivent être éliminées, tout en maintenant aussi bas que possible le taux d'oxydation de la surface de la poudre de silicium afin d'empêcher la formation de SiO_2 .

Le consortium du projet a utilisé un chauffage par induction pour fondre les granulés et éliminer les impuretés. L'application d'un champ magnétique à haute fréquence met en mouvement la matière fondue conductrice d'électricité et «brasse» le mélange de façon efficace, ce qui réduit son contenu en oxygène. La fusion est bonne pour la désoxydation mais s'il y a du SiC dans la matière fondue, il faut la purifier en appliquant un champ magnétique à haute fréquence réglé de façon appropriée. À ce stade, les impuretés de SiC sont expulsées et déposées sur les bords du creuset, où elles peuvent être retirées [57]

Grâce à ce procédé développé par les scientifiques du projet, la perte de silicium passe d'environ 50 % à 5-10 % au total, ce qui représente une économie considérable qui améliorera la compétitivité de l'industrie photovoltaïque.

Un démonstrateur a été mis en place à l'Université de Padoue en Italie [56], afin d'effectuer des expériences pour montrer la fiabilité de la technologie, avant de démarrer l'adaptation du procédé à une utilisation industrielle.

Des experts en procédés chimiques et métallurgiques ainsi qu'en industrialisation se sont réunis en 2016 pour apporter une solution complète à cette demande. Ils ont réussi à recycler quelques kilos de silicium par jour et à produire des blocs [58]. La technologie consiste à récupérer et raffiner la poudre via un procédé chimique à basse température et peu coûteux, ce qui permet d'obtenir une poudre d'une grande pureté à partir du déchet, mélange de silicium, de liquide de sciage et d'impuretés métalliques. Par la suite, la technique est conditionnée par un procédé métallurgique pour produire ainsi des granules de silicium qui peuvent être réintégrés dans la chaîne de production.

Séparation par transfert de phase

Les procédés par transfert de phase présentent de multiples avantages en termes de chimie durable : ils permettent de limiter, voire de s'affranchir, de l'utilisation de solvants organiques (avec la possibilité d'effectuer des réactions uniquement en présence d'eau) et de faciliter la séparation (idéalement par simple décantation) minimisant ainsi la quantité d'effluents toxiques et le coût énergétique. Ils sont généralement très efficaces, sélectifs et s'opèrent dans des conditions douces.

L'utilisation de systèmes poly-phasiques (par exemple liquide-liquide ou solide-liquide), avec transfert d'un ou plusieurs partenaires d'une phase vers l'autre, constitue une alternative plus éco-respectueuse et généralisable à la plupart des réactions de la chimie. Cette chimie par transfert de phase s'applique aussi bien à des processus stoechiométriques que catalytiques, le transfert de phase ayant lieu soit en cours de réaction, soit après réaction.

2.3.1. Principe de séparation par transfert de phase

La séparation par transfert de phase est basée sur des interactions hydrophobes et hydrophiles entre les espèces à séparer. Plus les particules sont polaires, plus ils seront retenus au niveau de la phase hydrophile. A l'inverse, plus les particules sont apolaires, plus ils seront retenus par la phase hydrophobe. Plus la différence de propriété sera grande, plus la séparation sera aisée [36,39]. La mise en œuvre de cette séparation commence par une bonne connaissance de la composition du mélange et des propriétés physico-chimiques des différents composants du mélange (silicium et SiC) (Tableaux 1.1, 1.2, 1.3 et 1.4).

La réaction de transfert de phase s'effectue en présence d'un catalyseur servant à transférer une espèce chimique d'une phase à une autre. Habituellement, il s'agit d'une phase aqueuse et d'une phase organique ou huileuse afin de faciliter le transfert.

Perspectives du recyclage

Dans un contexte de renchérissement et de raréfaction des matières premières et de volatilité des cours, le recyclage contribue à renforcer l'indépendance nationale en ce qui concerne l'approvisionnement en matières premières. Mais les efforts doivent être poursuivis. Le marché du recyclage du silicium solaire est estimé à 3M\$ en 2020.

La nécessité de combiner plusieurs techniques de purification, parfois difficilement adaptables à l'échelle industrielle, ont contribué à l'absence d'une voie de recyclage du *slurry* dans l'industrie des fabricants de silicium de grade solaire.

Dans ce sens, des chercheurs envisagent de nouvelles techniques de séparation permettant de conserver l'intégralité de leur pureté et leurs caractéristiques initiales. Ils proposent d'investiguer des nouveaux processus de séparation à l'échelle pilote puis industriel. Ces perspectives constituent un espace d'innovation prometteur.

En outre, la revalorisation du SiC comme additifs dans les ciments [61] et la porcelaine [62] ou comme matière première pour la synthèse de céramiques [63] ou comme photo-catalyseur pour la production d'hydrogène, constitue une alternative intéressante au recyclage du *slurry* [64].

Impact environnemental du recyclage

Les bénéfices économiques et environnementaux du recyclage sont considérables : il permet de protéger les ressources, de réduire les déchets, de créer des emplois, de protéger la nature et d'économiser les matières premières.

- Le recyclage : un impact environnemental chiffré

L'industrialisation et le développement de la consommation ont entraîné une escalade dans la production de nos déchets. Heureusement, une prise de conscience s'est opérée et le recyclage s'est développé. Aujourd'hui, même s'il reste beaucoup à faire, le bilan est encourageant.

- Le recyclage : c'est notre planète qui respire mieux

Grâce au recyclage, on peut réduire les émissions de gaz à effet de serre.

- Le recyclage : c'est moins d'eau et de matières premières gaspillées
- Le recyclage : une des clés du développement durable

Le système linéaire de notre économie a atteint ses limites. On ne peut plus continuer impunément à extraire – fabriquer – consommer – jeter. Lutter contre le gaspillage et promouvoir l'économie circulaire est, plus que jamais, un enjeu pour l'avenir... Un challenge à relever si nous voulons « satisfaire nos besoins présents sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs ».

- Le recyclage : une mesure d'urgence écologique
- Le recyclage, un enjeu stratégique pour l'économie

Au cœur de l'économie circulaire, le recyclage est le principal contributeur à l'économie de matière et à la diminution de la pression sur les matières non renouvelables.

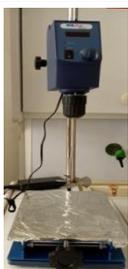
Chapitre 3 : *Procédures* *expérimentales*

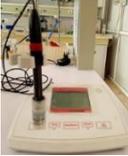
Matériels et consommables

Matériels

Dans le tableau ci-dessous on trouve le matériel utilisé

Tableau 3.1. Equipements utilisés

	Matériels	Marque
01	Agitateur mécanique 	RS LAB -13
02	Bain marie 	Nüve
03	Pompe à vide à membrane 	LABOPORT
04	Etuve 	FN 300Nüve
05	Distillateur d'eau 	GFL
06	Semi-micro balance analytique 	SHIMADZU
07	Turbidimètre 	HACH

08	pH mètre		OHAUS Starter 2100
09	Conductimètre		Hanna
10	Agitateur magnétique avec régulateur de température		IKA.C-MAG HS7 Régulateur ITK ETS-D5
11	Centrifugeuse		Thermo scientific Labo fuge 200 RAEUS (0- 5000rpm/min)

Verreries

Tableau 3.2. Verrerie utilisée

01	Cellule double parois	
02	Système de filtration sous vide	
03	Membrane en nitrate de cellulose 0,45µm, 47mm 0,25µm, 47mm	
04	Flacons en verre de 100 et 500ml Bêchers, fiole, éprouvette	

Produits chimiques

Tableau 3.3. Produits chimiques utilisés

	Produits chimiques	Marque
01	Acide chlorhydrique (HCl, 36.5-38%)	Sigma Aldrich
02	Acide sulfurique (H ₂ SO ₄ , 95-97%)	Sigma Aldrich
03	Soude caustique (NaOH, ≥98- 100.5%)	Sigma Aldrich
04	Diesel	/
05	2-Propanol	Sigma Aldrich
06	Carbure du silicium, SiC (Grade F500)	/

Méthodes et techniques de caractérisation

Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'identification et de caractérisation de la structure cristalline des matériaux. Elle permet de mesurer avec précision les distances (hkl) entre les différents plans cristallins (hkl) d'un cristal, à partir de la mesure des angles de déviation 2θ d'un faisceau de rayons X incident. L'appareillage comprend un générateur de haute tension (60kV maximum), courant (60 mA maximum), un tube à RX (anticathode cuivre, molybdène, cobalt...), un refroidissement à eau, un détecteur CCD et un ensemble électronique chargé de piloter le goniomètre et d'enregistrer les diffractogrammes ou spectres $I = f(2\theta)$.

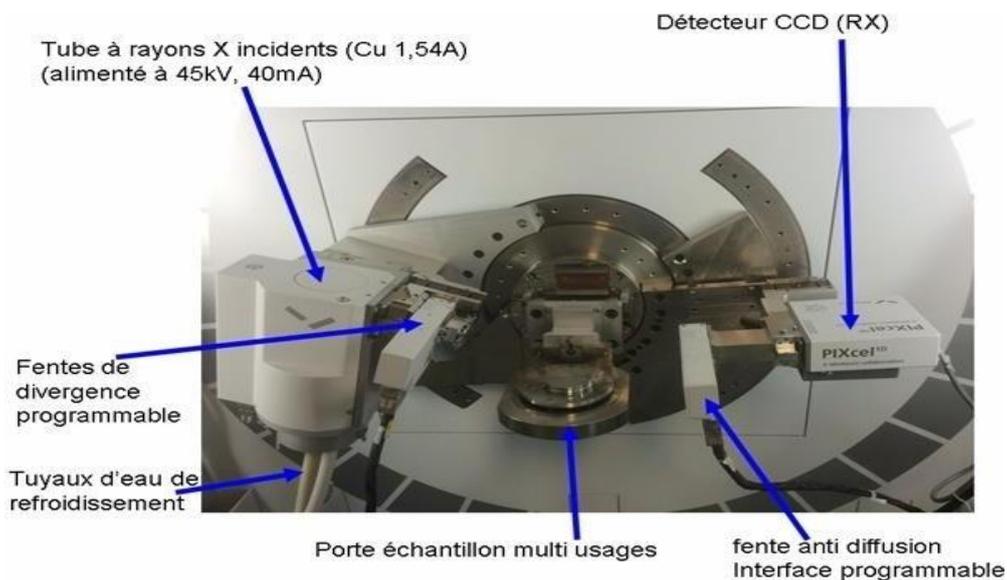


Figure 3.1 : Diffractomètre des rayons X.

Des mesures de diffraction des rayons X des échantillons ont été effectuées par le diffractomètre Philips (Pays-Bas) «X'PERT PRO MPD». Des balayages radiaux d'intensité en fonction de l'angle de diffusion (2θ) ont été enregistrés entre 20° et 95° avec une vitesse de

balayage de 5°/ min en utilisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) à une tension de fonctionnement de 45kV et un courant de filament de 40mA].

Microscope électronique à balayage MEB/EDS

Le Microscope électronique à balayage à effet de champ type JEOL JSM-7610F du CRTSE-Alger (figure 3.2) est utilisé pour observer la taille moyenne des pores ainsi que la morphologie des particules de la silice. Qualifié par un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie de type SDD EDA-X, USA) BRUKER Quanta X Flash 6 / 10.



Figure 3.2. Microscopie électronique à balayage (CRTSE)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant de réaliser des images de la surface d'objets en 3 dimensions avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre. Elle permet également la microanalyse d'un échantillon (EDS) pour identifier et quantifier les éléments chimiques présents à sa surface.

Son principe général consiste à balayer l'échantillon à observer par un faisceau électronique et on vient détecter les électrons secondaires de très faible énergie qui sont produits suite au bombardement de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. Le MEB réalise donc une topographie de l'échantillon à analyser, c'est pourquoi le MEB fournit des images en noir et blanc ou chaque nuance de gris est le résultat de l'intensité du courant détecté.

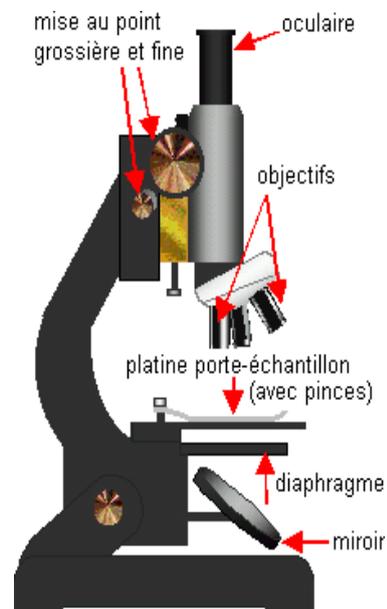
Microscope optique

Le microscope optique nous permet d'observer des échantillons invisibles à l'œil humain ou difficilement observables. Il se base sur les lentilles pour obtenir une image agrandie de ces échantillons. Le microscope optique est composé de deux lentilles (figure 3.3) : L'objectif : l'image est plus grande que l'objet s'il est situé à une distance focale inférieure au double de la distance focale de l'objectif. Cette lentille fonctionne donc comme une lentille convergente.

L'oculaire : il est placé de façon à savoir un meilleur confort visuel.



(a)



(b)

Figure 3.3 : (a) Microscope optique « Euromex Oxion OX. 3030 » du CRTSE
(b) Les composants d'un microscope optique

Protocole expérimental

Rejet de fluide de coupe « slurry »

En pratique, le mélange *slurry* est réalisé dans des bacs dédiés à chaque scie, dont la capacité varie jusqu'à 100 kg. Le circuit est ensuite fermé pendant la découpe. Le *slurry* est agité en permanence dans les bacs pour éviter la décantation, entraîné dans le circuit par deux pompes et régulé en température (de l'ordre de 30°C). Un bain de *slurry* (contenant 100 kg)

peut découper jusqu'à 26 assemblages de 101,5 x 101,5 (environ 6 découpes). Un lingot donne 4000 plaquettes en moyenne (figure 3.4).



Figure 3.4 : Plaquettes du silicium multicristallines obtenues après découpe

La densité du *slurry* augmente au fur et à mesure de la découpe puisqu'il se charge en silicium (densité : 2,33). Le bain est remplacé à chaque découpe : on enlève une certaine quantité de *slurry* « sale » (chargé en silicium) et on la remplace par une quantité équivalente de mélange à 50%-50% (densité : 1,38) jusqu'à réajuster la densité à 1,57. A la fin de la découpe, les bains usés du *slurry* contiennent du SiC usagé, du PEG, du silicium, du SiO₂ et des fragments métalliques (figure.3.5).

Vu la non disponibilité de la technique (ICP-MS), la composition chimique du *slurry* usagé a été calculée en pourcentage massique selon les travaux de Lin et Tai [36], Liu *et al.* [66] suite à une série de lavage chimique, en utilisant de l'acétone, de l'acide nitrique, un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'acide fluorhydrique.

La composition du mélange a été mesurée au sein du laboratoire de l'équipe environnement de traitement des rejets semi-conducteurs (TRSC).

$$\text{PEG wt\%} = \frac{20g - M1}{20g} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\text{fragments métalliques wt\%} = \frac{M1 - M2}{20g} \times 100\% \quad (3.2)$$

$$\text{silicium wt\%} = \frac{M2 - M3}{20g} \times 100\% \quad (3.3)$$

$$\text{SiC\%} = \frac{M3}{20g} \times 100\% \quad (3.4)$$



Figure 3.5 : *Slurry* phase liquide et boue après décantation

Séparation des phases solide-liquide

L'élimination de l'huile, des impuretés et des métaux est facile par dissolution dans l'eau et des solutions acides. Cependant, la récupération des particules de SiC et de Silicium est beaucoup plus difficile en raison de leurs petites tailles.

Lavage avec de l'eau

Trois opérations de lavage de *slurry* avec de l'eau ont été réalisées en premier temps, afin d'enlever les impuretés et les matières en suspension présentes (poussières ...etc.). Une quantité d'eau a été ajoutée au *slurry* sous agitation mécanique pendant 60min afin d'homogénéiser le mélange solide-liquide (figure 3.6). Après chaque lavage, le mélange subit une décantation, filtration sous vide puis séchage à l'étuve à 105°C pendant 30min.



Figure 3.6: Lavage du *slurry* avec de l'eau

Lixiviation par l'acide sulfurique (lavage acide)

La seconde étape à réaliser avant d'entamer la séparation du silicium du SiC par transfert de phase était l'élimination des fragments métalliques par lixiviation acide.

Élimination des fragments métalliques

Une lixiviation par de l'acide sulfurique (H_2SO_4) a été réalisée dans le but d'éliminer les fragments métalliques (Fe, Cu et autres impuretés) par dissolution et simultanément, l'élimination des traces du PEG restantes après lavage à l'eau.

Les principaux paramètres affectant l'efficacité d'élimination du fer sont le temps et la température de lixiviation, la concentration en H_2SO_4 et le rapport liquide-solide.

En basant sur les études de Z. Jiangshan *et al* [31] et M. Hecini *et al* [65], nous avons effectué nos expériences à une température optimale de $60^\circ C$, un rapport solide/liquide de 2:1 pendant 180min à 150 rpm/min. Le lavage avec H_2SO_4 était réalisé en deux étapes. Dans la 1^{ère} étape le lavage a été effectué à une concentration de 0,5M suivi d'un deuxième lavage effectué à une concentration de 0,1M. Toutes les expériences ont été réalisées dans une cellule à double paroi avec circulation d'eau muni d'un bain marie comme montre la figure 3.7.

Après dissolution, le surnageant acide a été filtré sous vide à l'aide d'une membrane en cellulose ($0,45\mu m$) et le filtrat ainsi obtenu a subi plusieurs lavages avec de l'eau jusqu'à une valeur neutre de pH, filtré sous vide puis séché dans une étuve à $105^\circ C$ pendant 60min.



Figure 3.7 : Montage de lixiviation acide par H_2SO_4

Séparation par transfert de phase

Dans cette partie expérimentale, une méthode par transfert de phase a été utilisée pour séparer le silicium du SiC à partir du *slurry* usagé par sédimentation continue.

Son principe est basé sur des interactions hydrophobes et hydrophiles entre le silicium et le SiC. (Silicium hydrophile a une affinité avec de l'eau tandis que le SiC étant hydrophobe). Plus les particules du silicium sont polaires, plus ils seront retenus au niveau de la phase hydrophile. A l'inverse, plus les particules sont apolaires, plus ils seront retenus par la phase hydrophobe. Plus la différence de propriété sera grande, plus la séparation sera aisée [36,39].

Une optimisation des conditions opératoires du transfert de phase a été effectuée, en entamant le choix de l'huile collecteur, l'effet du pH, l'effet de la masse, l'effet du rapport huile/eau. Pour cela, des tests préliminaires sur une petite quantité de particule de SiC pur (2g) de 12 μm sans la présence des particules du silicium, ont été effectués.

Le montage réactionnel de transfert de phase dans lequel on va appliquer les conditions optimales pour un mélange (SiC + Si) est schématisé sur la figure 3.8.

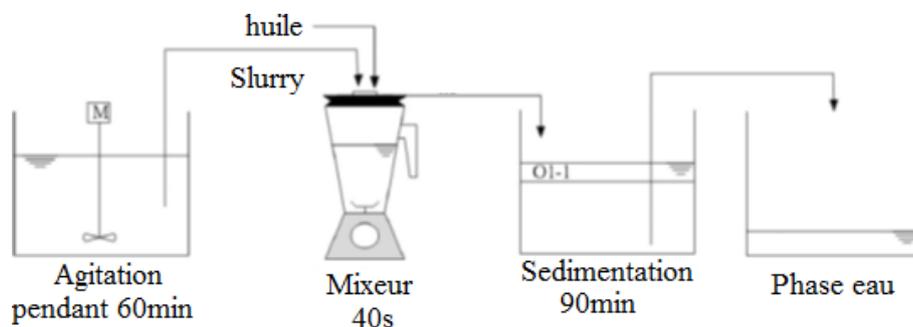


Figure 3.8 : Montage réactionnel de transfert de phase

3.3.3.1 : Optimisation des conditions opératoires

a. Choix de l'huile

Pour trouver une phase huileuse appropriée, quatre solvants organiques à faible toxicité, dont le n-hexane, le diesel, le n-pentanol et le n-butanol, 2-propanol ont été considérés au début de cette étude comme collecteur du SiC. Le choix de l'huile dépend de la polarité, la constante diélectrique, la viscosité. Les solvants sont classés selon leurs propriétés physico-chimiques dans le tableau 3.4. Les expériences ont été réalisées pour une quantité de 2g de SiC pur (12 μm) dispersée dans 100ml d'eau à température ambiante à pH neutre de 6,5. La solution a été agitée pendant 5min et le temps de sédimentation était fixé à 90min

Tableau 3.4 : Huiles potentielles pour collecteur du SiC

Solvants	Huiles potentielles pour collecteur du SiC					Eau
	n-butanol	n pentanol	Diesel	n-hexane	2-Propanol	
Densité (g/cm ³)	0.810	0.814	0.8	0.659	0,785	0.998
Constante Diélectrique	17.1	13.9	2.1	1.89	19.9	78.5
Viscosité 25 °C (mPa S)	2.95	4.00	4.5	0.307	2.2	1.00
Tension de surface (mN/M)	24.6	25.6	20.5	18.4	20.3	72.8
Solubilité dans l'eau (g)	9.1	1.7	≈0	≈0	Miscible	N/A
Température d'ébullition (°C)	117.7	138	163-357	68.7	82-83	100

b. Effet du pH

Des tests ont été effectués afin de voir l'effet du pH sur l'adhérence des particules du SiC à l'interface huile/eau. De ce fait, une quantité de 2g de SiC pur était dispersée dans 100ml d'eau distillée, un volume de 33ml d'huile collecteur a été ajouté à la solution aqueuse. Les expériences ont été réalisées à température ambiante à différentes valeurs de pH (3,93 ; 5,1 ; 6,8 ; 8,1 et 9,9). Le pH de la solution a été ajusté à l'aide d'une sonde pH en verre par l'ajout de NaOH et du HCl (1M). La solution a été agitée pendant 5min et le temps de sédimentation était fixé à 90min

c. Effet de volume d'huile

Pour l'effet de volume d'huile, différents volumes d'huile collecteur [10, 15, 20, 25 et 35] ml ont été ajoutés à des solutions aqueuses de 100 ml contenant 02g du SiC. Les expériences ont été réalisées à un pH de 8,2 à température ambiante. La solution a été agitée pendant 5min et le temps de sédimentation était fixé à 90min.

d. Effet de la masse du SiC

Pour l'effet de la masse du SiC, des expériences ont été effectuées en dispersant différentes masses du SiC de [0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 à 3,5] g dans 100ml d'eau distillée. Un volume de 33ml de l'huile a été ajouté à la solution aqueuse. Les expériences ont été réalisées à un pH de 8,2 à température ambiante et les solutions ont été agitées pendant 5min et le temps de sédimentation était fixé à 90min.

Chapitre 4 : *Résultats et discussion*

Composition chimique du slurry usagé

Le *slurry* usagé est composé de 21,45% PEG, 38,32% SiC, 29,31% Silicium et 10,92% fragments métalliques (FeO, Fe_xO_y, Cu, Zn...) qui proviennent du revêtement anticorrosion en laiton du fil d'acier. Le silicium étant la principale impureté contenant dans le *slurry* après découpe. Il est utile de signaler que la composition du *slurry* usagé n'est pas fixe mais elle dépend du taux de pureté du silicium, du diamètre du fil, des dimensions des plaquettes découpées (100*100 ou 150*150), de l'épaisseur des plaquettes et du pas de la bande [67].

Lavage avec de l'eau

Une série de lavage avec de l'eau, suivi des filtrations sous vide et des séchages à 105°C, nous ont permis de dissoudre le PEG, d'éliminer les impuretés et certaines matières en suspension. La (figure 4.1), montre clairement la différence de couleur obtenue après lavage. Une couleur qui tend du marron vers le gris. Ce qui explique la solubilité du PEG dans l'eau. En effet, le PEG dans l'eau peut être considéré comme un co-solvant de l'eau qui fait baisser la polarité de la solution pour permettre une meilleure solubilité des produits organiques. De plus, le PEG peut être récupéré d'une solution aqueuse avec un solvant adéquat ou par distillation.

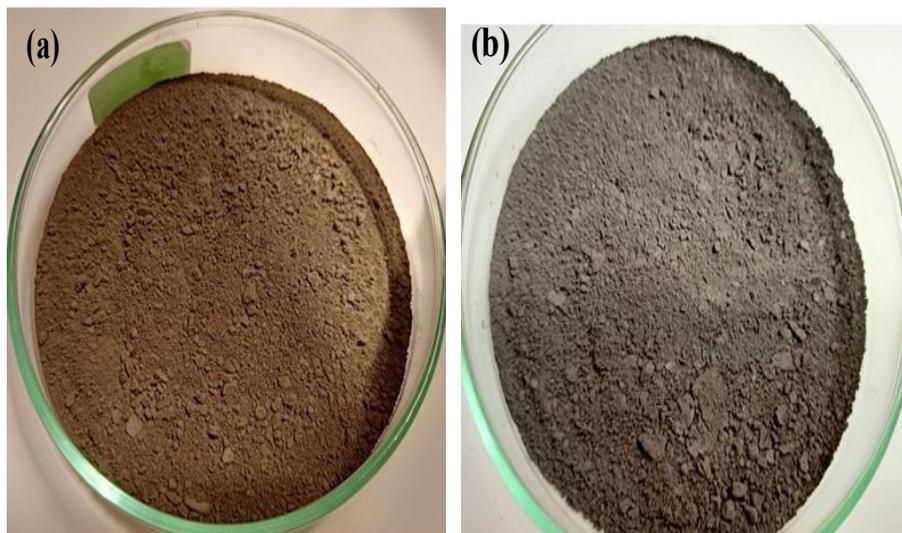


Figure 4.1 : Mélange de poudre (a) avant lavage (b) après lavage avec de l'eau.

Caractérisation du mélange de poudre

Caractérisation par MEB/EDS

La (figure 4.2), illustre l'imagerie de MEB et l'analyse ponctuelle EDS des particules aux points A, B et C du mélange de poudre obtenue après lavage avec de l'eau. Les résultats EDS aux

points A, B et C indiquent que les grosses particules étaient principalement du SiC, tandis que les petites particules étaient du Silicium, on observe également la présence du Fe et Cu sur les particules A et B, indiquant que la force d'adhérence entre Fe et SiC était plus forte que celle entre Fe et Silicium, ce qui est cohérent avec les observations de Hecini *et al* [65] et Nishijima *et al.* [69]. La particule du SiC (point A) représentée sur la (figure 4.2) (point A) possède 47,13% C, 38,40% Si et 11,7% O. Les particules du silicium (figure 4.2) (point B) possède 21,67% C, 8,80% O et 62,20 Si, et (point C) possède 15,88% C, 12,02% d'O et 69,65% Si [37,38]. L'existence de SiO₂ dans le *slurry* résulte de la réaction chimique entre le silicium et l'eau [65,69].

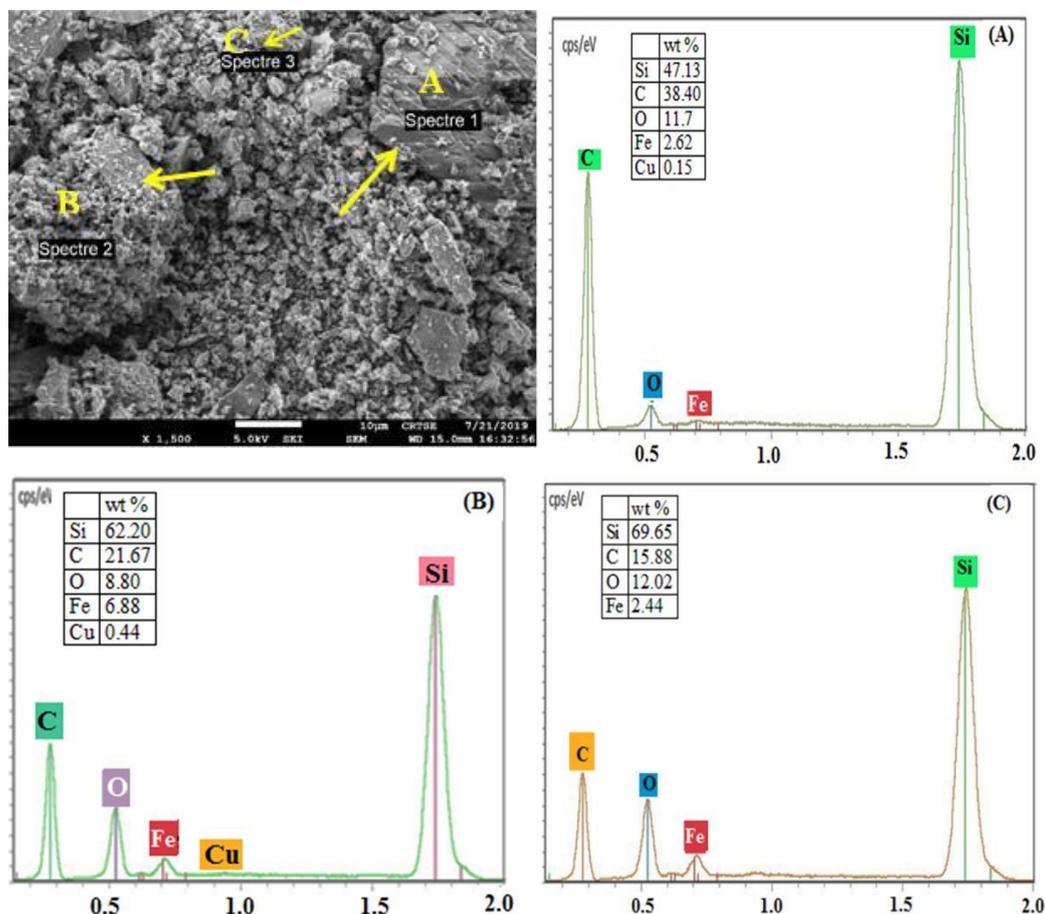


Figure 4.2 : Spectre EDS au point A et B dans l'imagerie MEB (x 1.500) du mélange de poudre.

Caractérisation par DRX

Le diagramme DRX représenté sur la (figure 4.3), montre que les phases cristallines principales dans le mélange de poudre sont constituées du Silicium, SiC et (FeO et Fe_xO_y). Les pics à 28,42°, 47,32°, 56,19°, 69,12°, 76,41° et 88,03° peuvent être attribués aux plans cristallins (111), (022), (131), (040), (133) et (242) de silicium cubique, respectivement (fiche

PDFN° 01-078-2500). Des profils XRD de SiC sont également observés. Un pic de forte intensité de SiC est situé à $2\theta = 35,62^\circ$ (006) suivi de quatre pics d'intensités moyennes à $34,08^\circ$, $38,14^\circ$, $60,00^\circ$ et $71,82^\circ$ peuvent être attribués au (101), (103), (108) et (116) respectivement. Deux autres pics faibles à $41,40^\circ$, $65,65^\circ$ peuvent être attribués à (104) et (109) (fiche PDF N ° 98-002-4169). Ainsi, on constate également la présence des traces de SiO_2 et (FeO et Fe_xO_y).

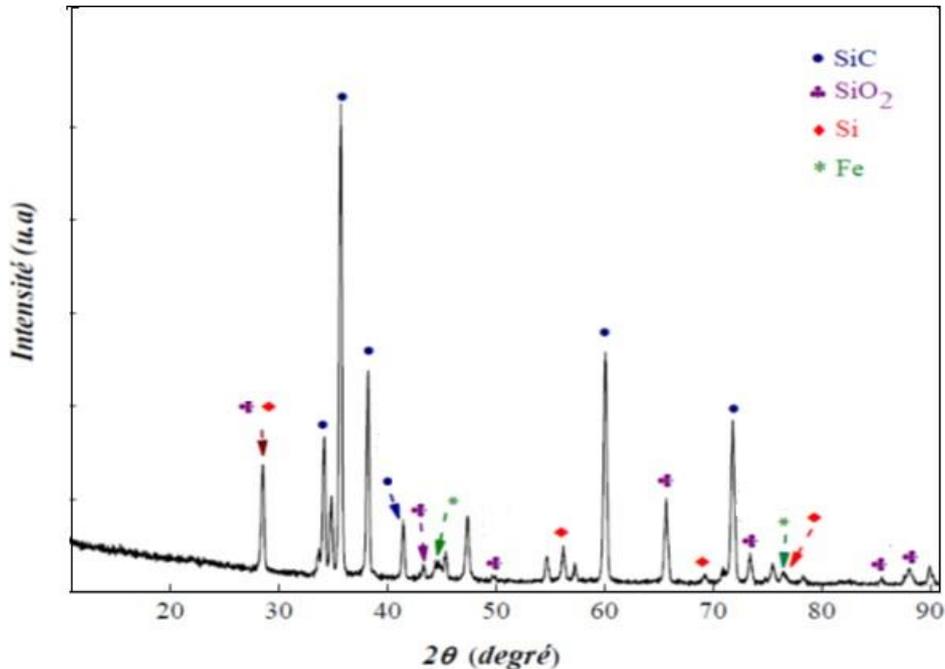


Figure 4.3: DRX de la poudre (SiC, Si, SiO_2 , fragment métallique).

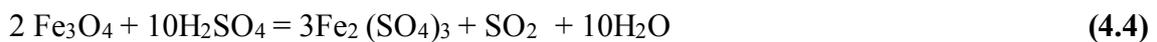
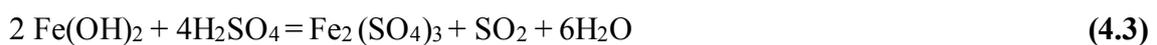
Élimination des fragments métalliques

Après lixiviation acide, une couleur verte du surnageant a été obtenue, après filtration sous vide (figure 4.4) sous conditions optimales de [60°C , 180 min, 0,5 et 0,1 M du H_2SO_4 , rapport solide-liquide de 2: 1) élaborées selon les travaux de M Hecini *et al* [65] Jiangshan *et al*. [31]. La durée de lixiviation est le principal facteur affectant le taux de lixiviation, suivi de l'effet de la température et de la concentration en H_2SO_4 .



Figure 4.4 : Dispositif pour l'élimination des fragments métalliques par lixiviation acide.

Le fer, existe sous forme d'oxyde (Fe, FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃) [31,67] et il est l'élément majeur des inclusions issues du sciage de fils avec une faible quantité de cuivre ainsi que d'autres métaux... En théorie, le diagramme de prédominance potentiel-pH [68] (figure 4.5) basé sur les équations de Nernst, montre d'une manière générale que, toutes les espèces Fe, FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃ peuvent réagir avec une solution d'H₂SO₄. Mais l'état de l'ion fer dépend de la teneur relative en Fe et Fe³⁺ [35]. Les principales réactions sont répertoriées comme suit :



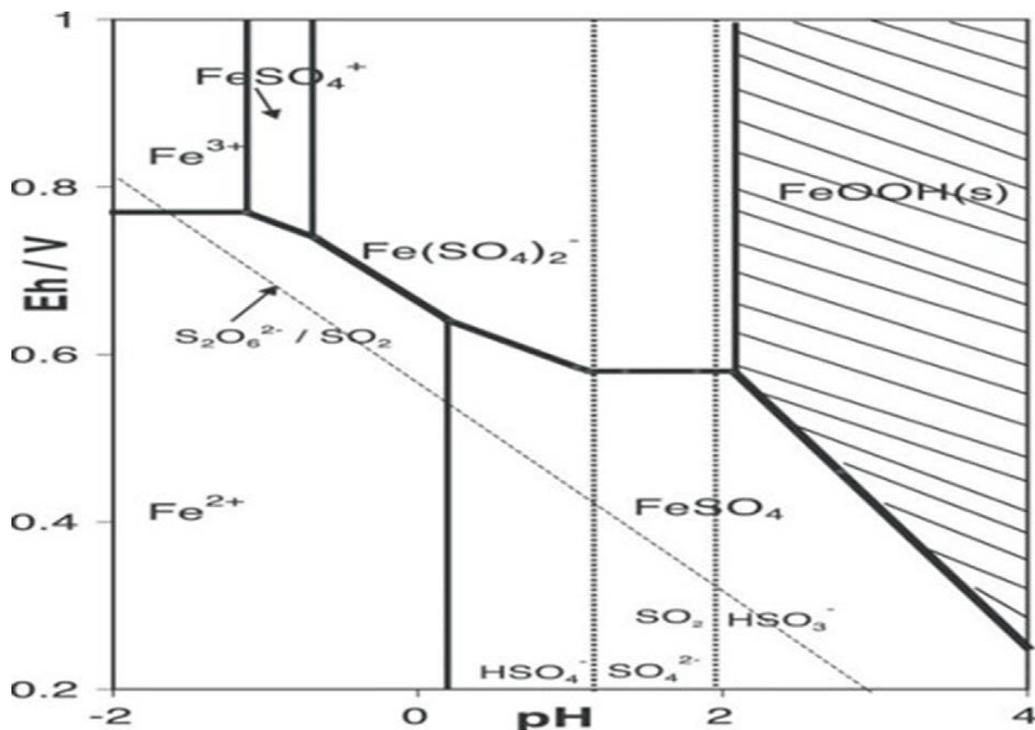
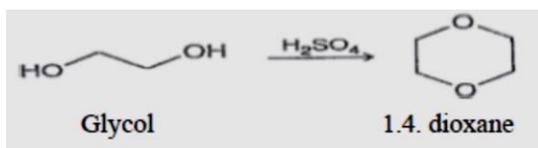


Figure 4.5 : Diagramme potentiel-pH du système Fe-SO₄²⁻-H₂O [68].

La lixiviation par l'utilisation de H₂SO₄ au lieu du HCl nous a permis en plus et simultanément, l'élimination des traces du PEG restantes après l'étape de lavage à l'eau. Lorsque la solution de glycol est traitée avec du H₂SO₄, on obtient le 1,4 dioxane un composé soluble dans l'eau, comme le montre l'équation suivante :



(4.6)

Caractérisation de la poudre après élimination des fragments métalliques

Caractérisation par DRX

Une analyse par DRX a été effectuée après lavage acide. Le diagramme représenté sur la figure 4.6, montre clairement la disparition des pics correspondants à la phase cristalline dédiée aux fragments métalliques, ce qui confirme leurs dissolutions complète par H₂SO₄

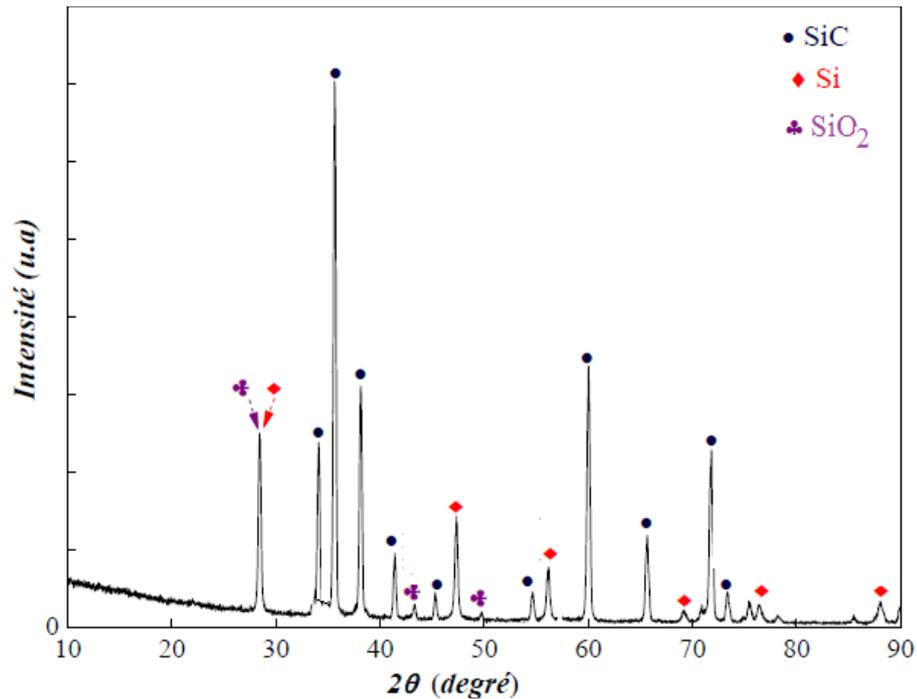


Figure 4.6 : Diagramme DRX après élimination des fragments métalliques

Caractérisation par MEB

La morphologie des grains du SiC neufs est représentée sur la figure 4.7, cette figure donne une vue d'ensemble grossie 1000x et 2500x de la population des grains du SiC. On distingue sur cette figure les différents types de grains : les compacts, de 13µm environ ou plus gros, et les allongés ou aciculaires généralement assez longs.

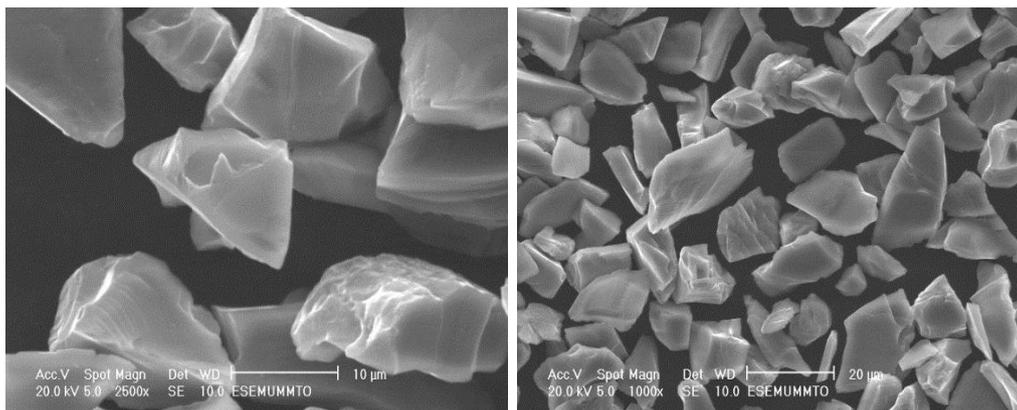
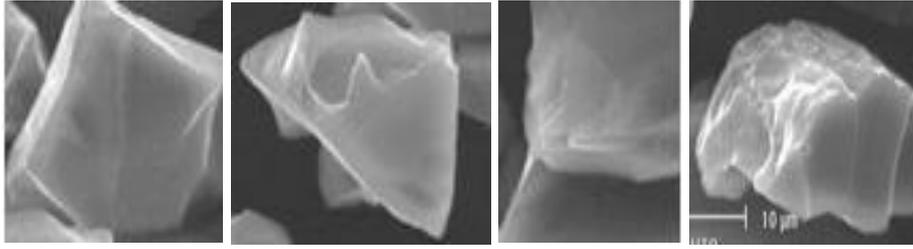


Figure 4.7 : Imagerie MEB du SiC neuf

Les grains compacts ont des angles souvent proches de 90°. La figure 4.8 nous montre ces deux types de grains comme nous les trouvons dans l'abrasif ESK-F500.

Grains compacts



Grains allongés ou aciculaires

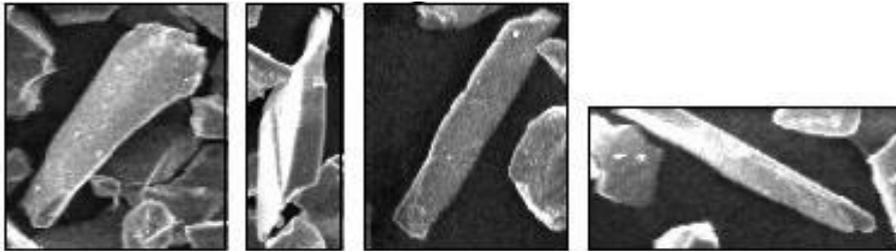


Figure 4.8 : Image MEB des grains compacts et des grains allongés et aciculaires

Les échelles des différentes images MEB de la (figure 3.7 et 3.8), sont volontairement différentes pour bien observer leur forme. Les grains compacts se situent pour la majeure partie dans l'ordre de grandeur de la taille moyenne, alors que les aciculaires ont généralement une longueur supérieure à 15 μm .

Les observations au MEB de la poudre (SiC+Si) comme nous pouvons les voir sur la (figure 4.9), nous montrent que les grains de SiC (de taille moyenne de 12 μm) sont recouverts de petits copeaux de silicium de l'ordre du micron (1-2 μm)

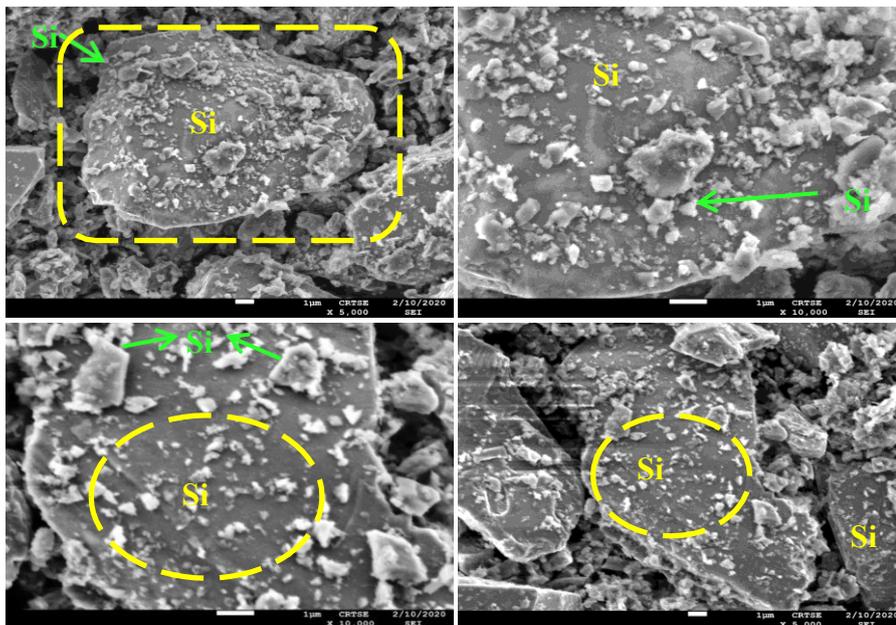


Figure 4.9 : imagerie MEB de la poudre (SiC+ Si)
(SiC en jaune/ Si vert)

Evolution du SiC après usage et avant recyclage

Les premières observations montrent que les grains les plus aciculaires ont disparu, seuls restent les compacts sur la (figure 4.9), on remarque également que les grains de taille égale ou supérieure à 12 μm existent toujours dans l'abrasif usé. Ils ne semblent pas avoir subi de fragmentation.

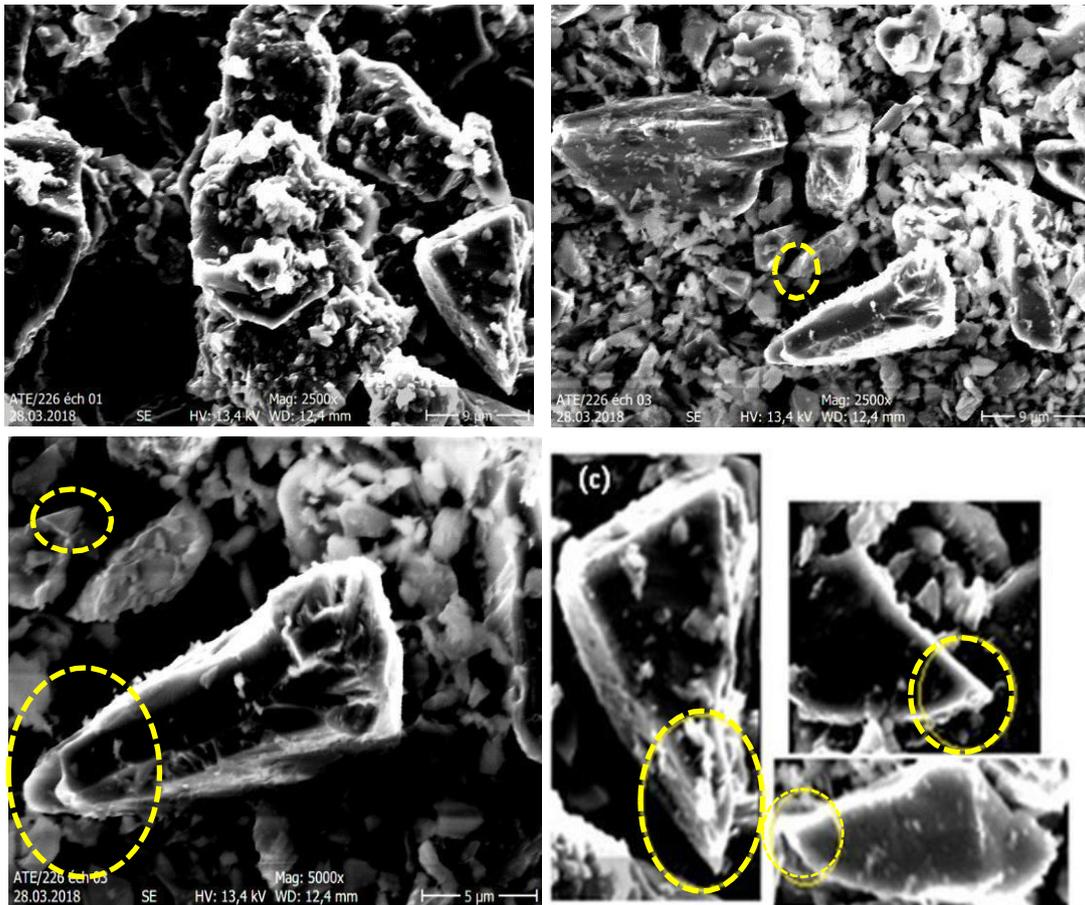


Figure 4.10 : Forme de grains de SiC après usage

La (figure 4.10) montre que les grains usés sont en fait toujours coupants, leurs arêtes restent aigües et ne sont pas arrondies. Les grains ne « s'usent » donc pas, dans le sens où leurs arêtes ne s'émoussent pas.

Si les grains d'abrasif ne s'émoussent pas, il est intéressant d'évaluer leur éventuel recyclage.

Séparation par transfert de phase

Optimisation des conditions opératoires

Choix de l'huile

Comme déjà mentionné, des essais d'optimisation sont munies sur des solutions aqueuses contenant seulement 02g de particules de SiC pure, sans la présence du silicium.

Pour le choix de l'huile, on a pu tester au niveau de laboratoire à titre comparatifs que le diesel et le 2-propanol, comme schématisé sur la (figure 4.11).

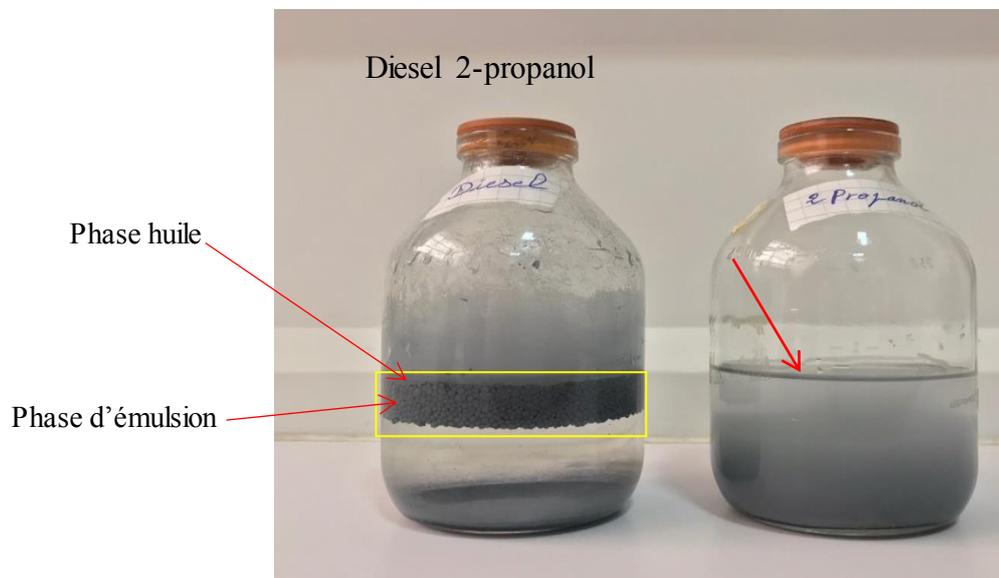


Figure 4.11 : Choix de l'huile comparaison entre le diesel et le 2-propanol.

La (figure 4.11), montre clairement que le diesel semblait être le meilleur collecteur de SiC car il y avait peu de sédiments de SiC au fond du flacon et la couche d'eau apparaitre plus claire. Ainsi, les particules de SiC sont restées dans la zone d'émulsion et non pas été sédimentées. Le 2-propanol n'a presque donné aucun résultat significatif.

Après mélange des phases aqueuses et l'huileuse, on obtient trois zones (figure 4.12) :

1. La phase huileuse.
2. La zone huile /eau (phase émulsion).
3. La phase aqueuse.

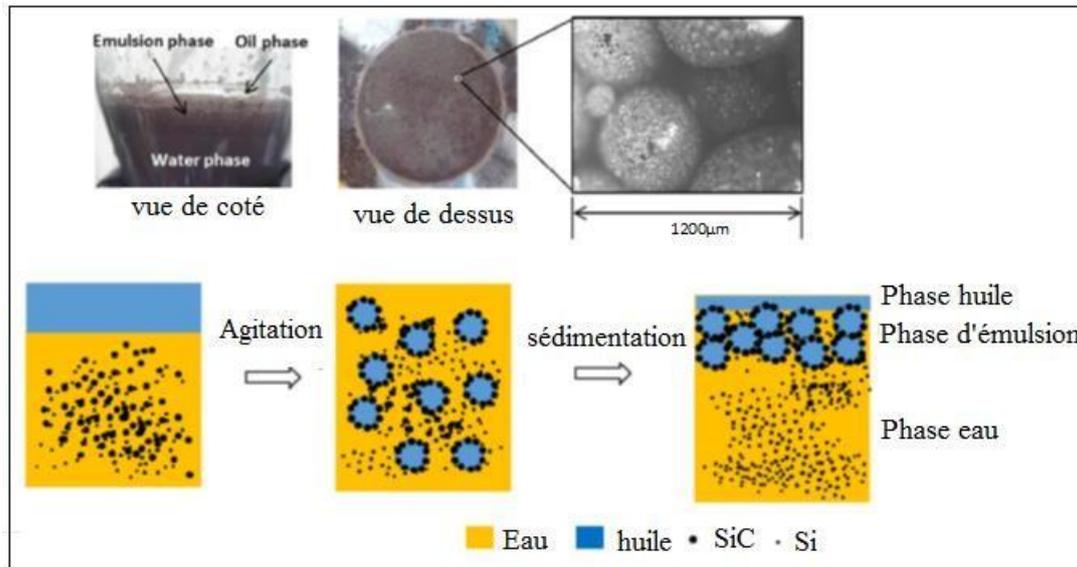


Figure 4.12 : Schéma de la séparation par transfert de phase et l'image agrandie des émulsions après séparation par transfert de phase

Dans ce mémoire, mises à part le diesel et le 2-propanol, on n'a pas pu tester les autres huiles citées dans le tableau 3-1, néanmoins, on peut donner quelques notions et remarques élaborées par d'autres auteurs dans des travaux similaires.

Comme on l'a déjà mentionné, plusieurs propriétés sont prises en compte pour le bon choix de l'huile collecteur (viscosité, constante diélectrique, polarité, toxicité...)

On peut dire que l'ordre de polarité des quatre huiles est n-butanol > n-pentanol > diesel > n-hexane (la constante diélectrique d'une solution est un indice de sa polarité), et on peut s'attendre à ce que la quantité de génération d'émulsion soit de l'ordre de n-hexane > diesel > n-pentanol > n-butanol, selon les travaux de Hsu *et al* [39].

La viscosité des huiles un paramètre aussi important, elle est liée à la taille des gouttelettes d'émulsion huile/eau. L'huile de plus grande viscosité produirait des gouttelettes plus grosses. L'ordre de la viscosité des huiles est diesel > n-pentanol > n-butanol > n-hexane, ce qui explique pourquoi dans le cas diesel (figure.4.11) moins de sédiments de SiC au fond du flacon.

Compte tenu de la polarité et de la viscosité des quatre huiles, la capacité de générer une grande quantité d'émulsions huile/eau et la force d'adsorption entre les particules de SiC et les émulsions huile / eau, ce qui rend le diesel un collecteur adéquat des particules du SiC.

Effet du pH

La (figure 4.13), donne l'effet du pH sur le comportement d'émulsion huile/eau, cinq valeurs de pH ont été étudiées (3,9, 5,1, 6,5, 8,1 et 9,9). Le rapport volumique diesel/eau a été maintenu à un volume de 35ml, le temps d'agitation est 5 min et de sédimentation 90min.

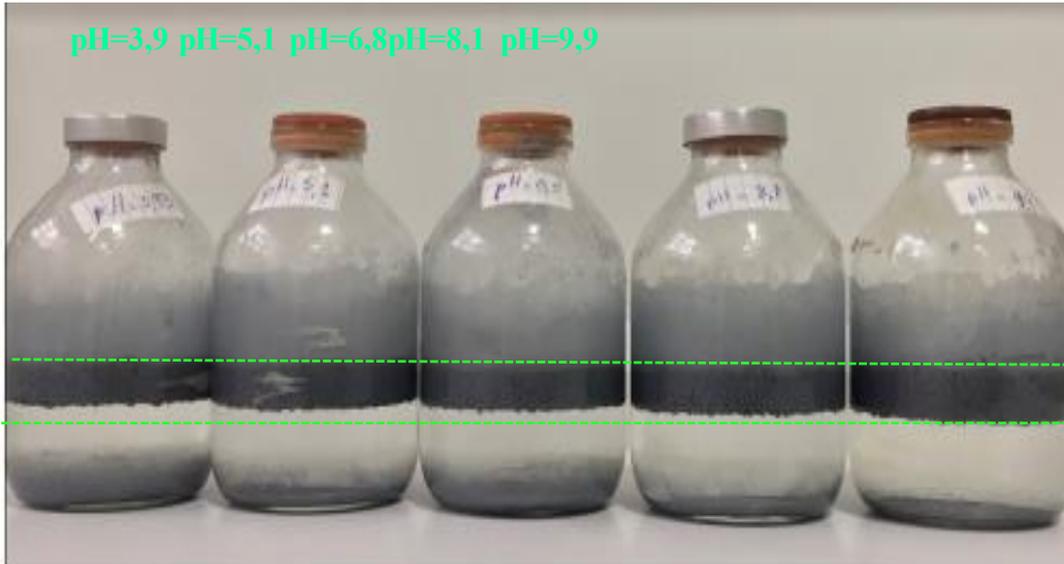


Figure 4.13 : Effet du pH en fonction de la taille d'émulsion.

Le résultat final obtenu pour des valeurs de pH 3,9, 5, et 6,8, montre que certaines particules de SiC ont sédimenté en bas de la phase aqueuse, tandis que la phase aqueuse apparaît plus claire pour des pH de 8,1 et 9,9. Ce que signifie, que la quantité des particules du SiC qui ont tendance à s'agréger et à sédimenter diminue en fonction de l'augmentation du pH.

Dans cette gamme de pH [8,1 et 9,9], la phase aqueuse est devenue plus claire mais les gouttelettes produites sont plus grosses à pH 8,1 par rapport à 9,9. Ceci signifie que la taille des émulsions huile /eau à pH 8,1 sont plus grandes qu'à pH 9,9 (figure 4.14). Ces résultats d'après la référence [39] pourraient être liés au potentiel zêta des particules de SiC. Tel que rapporté par Shufan et al. [70], le point isoélectrique (IEP) des particules de SiC est à l'environ du pH 6, indiquant que la force de répulsion des particules de SiC était faible et que les particules de SiC avaient tendance à s'agréger et à sédimenter. Lorsque la valeur du pH augmentait, le potentiel zêta devenait plus négatif et les particules pouvaient être mieux dispersées.

La répulsion électrostatique a été renforcée pour les particules chargées à l'interface entre la phase aqueuse et la phase huileuse et les particules électrostatiques répulsives stabiliseraient les émulsions et réduiraient la coalescence. Par conséquent, la taille des émulsions huile/eau à pH ~10 était la plus petite.

En outre, les particules du SiC sont hydrophobes donc ont tendance de rester dans la zone d'émulsion Pickering [71].



Figure 4.14 : Taille d'émulsion huile/eau pour le pH=8.1 et pH=9.9~10

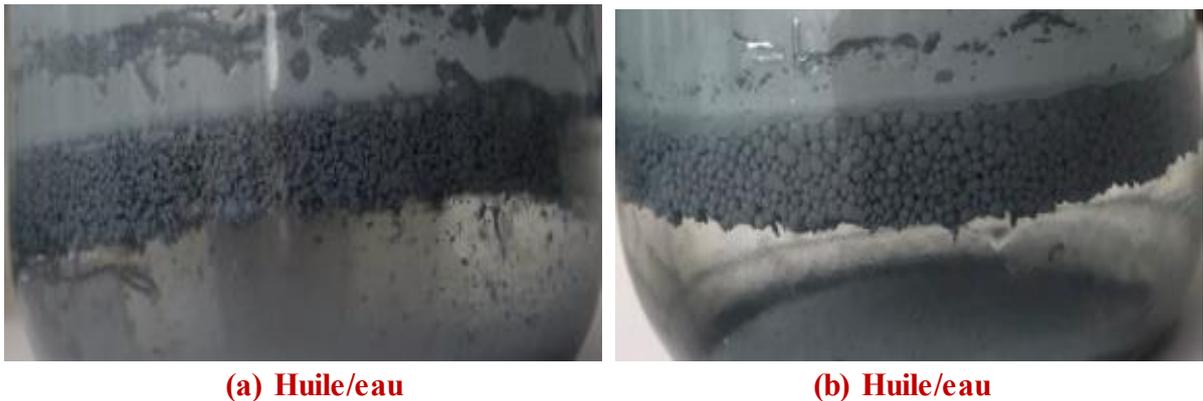
Effet de volume d'huile

Pour la même phase aqueuse de 100 ml, nous avons testé différents volumes d'huile allant de (10ml, 15ml, 20ml, 25ml et 35ml). Les effets sur la forme des gouttelettes et la taille d'émulsions sont indiqués sur la figure 3.15, dans laquelle le pH a été fixé à 8,1 et la concentration en SiC est de 2g.



Figure 4.15 : Taille d'émulsion huile/eau en fonction de variation du volume de l'huile.

En effet, pour un volume plus faible (10ml), la taille d'émulsion huile/eau était moindre, la fréquence de collision entre les particules de SiC et les émulsions huile /eau était faible, de sorte que les particules de SiC avaient une moindre possibilité de rester à l'interface en comparant avec un volume de 35ml, comme montre la figure 4.16.



(a) Huile/eau

(b) Huile/eau

Figure 4.16 : Taille d'émulsion huile/eau pour un volume (a)10ml et (b) 35ml.

Comme indiqué précédemment, la zone d'émulsion est nécessaire pour attraper les particules de SiC, et en même temps, ces émulsions sont stabilisées par les particules du SiC.

Cependant, au fur et à mesure que le volume augmente, la fréquence de collisions entre les émulsions huile/eau avec les particules augmente mais la quantité d'eau dans la zone d'émulsion huile/eau augmente également [39].

Effet de la masse du SiC

Pour la même phase aqueuse de 100 ml, nous avons expérimenté différentes quantités de SiC (0,5g ; 1g ; 1,5g ; 2g ; 2,5g ; 3g et 3,5g). Les effets sur la taille d'émulsions sont indiqués sur la figure 4.17, dans laquelle le pH a été fixé à 8,1 et le volume d'huile à 35ml.

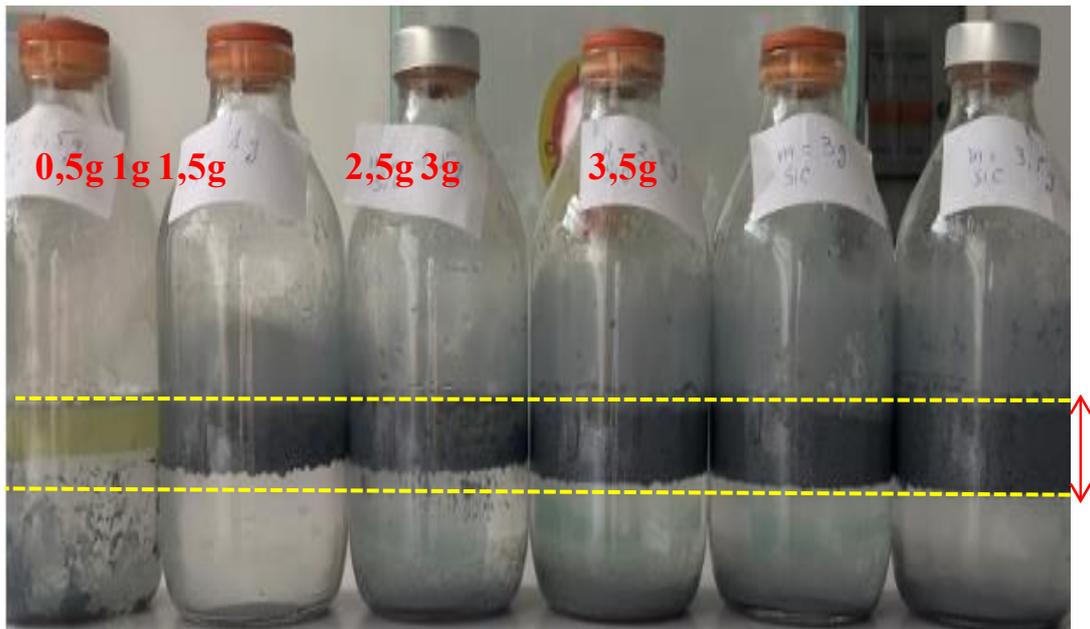
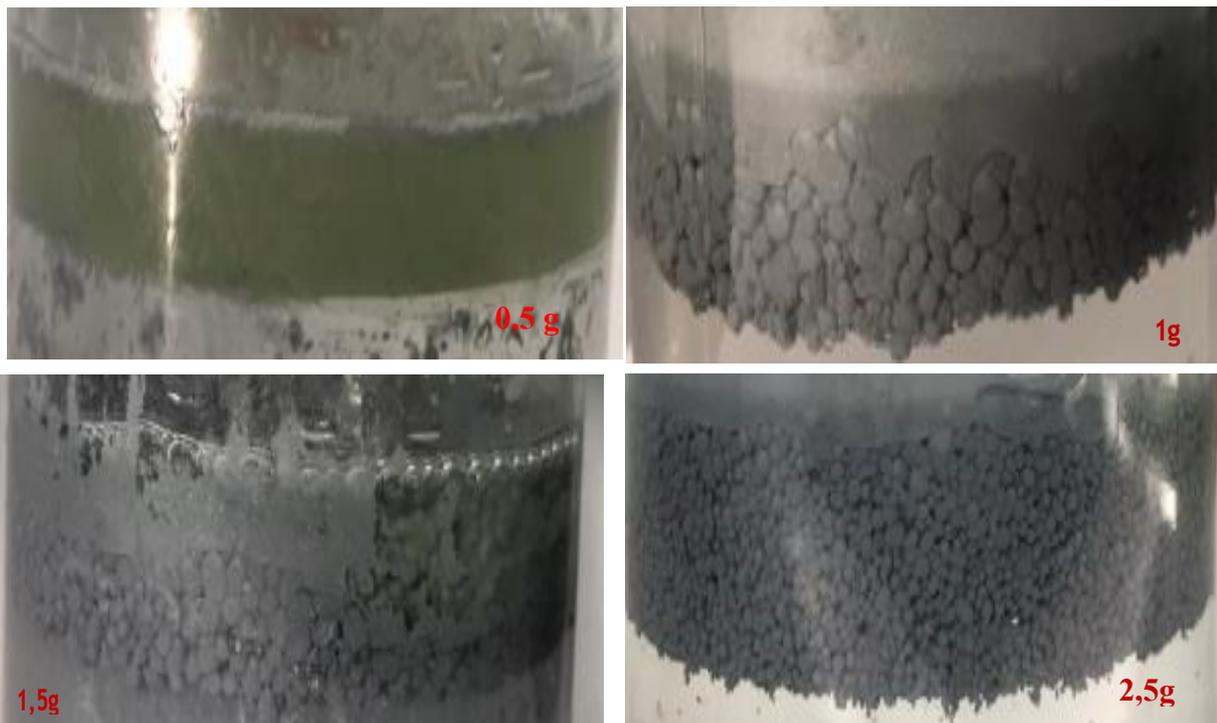


Figure 4.17 : Effet de la masse du SiC sur la taille d'émulsion.



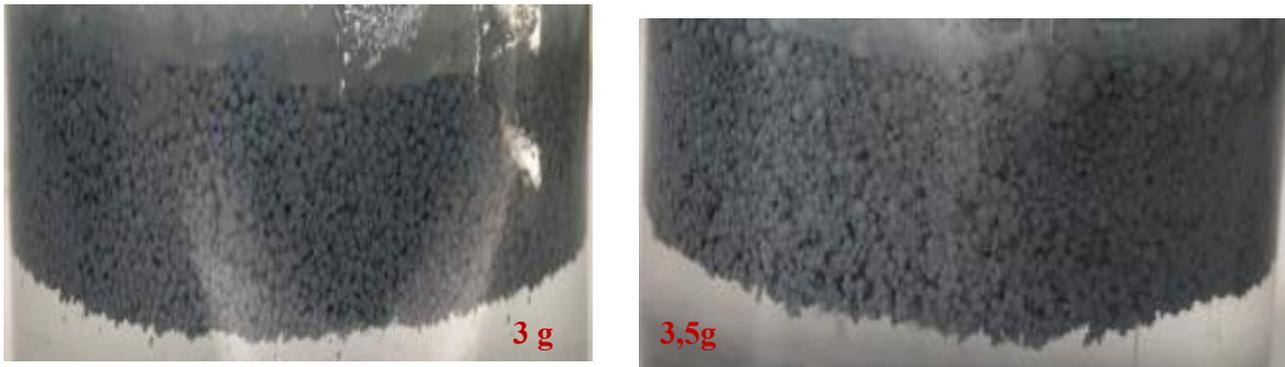


Figure 4.18 : La forme des gouttelettes et la tailles d'émulsions huile/eau en fonction de la masse du SiC.

Pour une masse faible, les particules de SiC sont restées dans la zone aqueuse et n'ont pas pu être attrapées par la zone d'émulsion ce qui rend la zone d'émulsions instables. Les particules du SiC ont eu tendance à s'agréger et à sédimenter en phase aqueuse (figure 4.18). Pour des masses supérieures à 0,5 g, les particules de SiC ont été attrapées par la zone d'émulsion et sont restées sans sédimentées, néanmoins, la forme des gouttelettes d'émulsion huile /eau, étaient de taille différente. Pour des masses de 1g et 1,5g, les gouttelettes sont grosses mais la zone d'émulsion semble instable. Tandis que pour des masses au-delà de 1,5, les gouttelettes sont moindres mais la zone d'émulsion est de taille grande et semble plus stable. Ce qui signifie que les particules du SiC ont tendance à faire stabiliser l'huile dans l'eau (figure 4.18).

La masse ou la concentration du SiC est un facteur important dans le processus de transfert de phase et elle est également liée à la quantité d'huile. Lorsque la masse du SiC a augmenté de 2 à 3,5g, le volume de la zone d'émulsion a augmenté. Et lorsque la masse du SiC augmente, le pourcentage des particules de SiC diminues d'une manière significative dans la phase aqueuse.

La capacité des gouttelettes à capturer des particules de SiC, cependant, doit également dépendre de la distribution des tailles de gouttelettes puisque moins de particules de SiC adhèrent à de très petites gouttelettes.

Les meilleurs résultats de transfert de phase avec sédimentation en continue et qui ont abouti à une meilleure émulsion huile/eau sans sédimentation sont : pH=8,1, un volume d'huile 35ml, pour une masse comprise entre 2 et 3,5g.

En effet, pour opter au mélange (SiC + Si), il est important de connaître l'angle de contact du Silicium et du SiC.

Si les particules sont légèrement hydrophiles, l'angle de contact est légèrement inférieur à 90, et les particules seront maintenues à l'interface et auront tendance à stabiliser les émulsions huile dans l'eau (huile/eau). En revanche, si les particules sont légèrement hydrophobes, l'angle de contact est légèrement supérieur à 90, les particules stabiliseront les émulsions eau dans l'huile.

Cependant, si les particules sont soit trop hydrophiles soit trop hydrophobes, elles auront tendance à rester respectivement dans la phase aqueuse ou huileuse, conduisant à des émulsions instables.

Lors de la séparation entre Si/SiC, les particules de SiC (angle de contact 62,9) préfèrent être adsorbées à l'interface des émulsions huile /eau mais les particules de Silicium (angle de contact 49,2) ont tendance à rester dans la phase aqueuse.

En conséquence, si la phase supérieure est de l'huile, les particules de SiC sont adsorbées sur l'interface huile /eau, et la zone d'émulsion entre les phases d'huile et d'eau en vrac joue un rôle clé pour y maintenir suffisamment de particules de SiC sans sédimentation. Cette zone d'émulsion est cruciale pour l'efficacité de la séparation et est affectée par plusieurs facteurs déjà étudiés, tels que l'huile, le rapport volumique huile/eau, la valeur du pH de la phase aqueuse, la concentration solide et les conditions d'agitation [36,40].

Conclusion générale

Ce travail avait pour ambition d'étudier les performances de SiC recyclé et sa réutilisation dans la technique des sciages à fil des briquettes du silicium. On cherchait à savoir comment séparer le silicium cristallin du SiC, qui représente une problématique majeure.

Une séparation par transfert de phase a été envisagée dans ce travail afin de pouvoir séparer les particules du Silicium du SiC, et cela par l'ajout d'une huile à la suspension, permettant aux particules de SiC d'être capables de se déplacer vers la phase huileuse à partir de la phase aqueuse.

Une optimisation des conditions opératoires (pH, volume d'huile et masse du SiC) sur une suspension du SiC pure a été étudié dans ce travail, en utilisant le diesel (une huile plus légère que l'eau) comme une huile collectrice du SiC.

Parmi les facteurs, l'effet du pH était le plus important car il a joué un rôle important dans la formation des gouttelettes et la taille de la zone d'émulsion. Un pH de 8 pour un volume de l'huile de 35ml et une masse de 2g ont donné les meilleurs résultats.

On voudrait séparer le silicium de carbure de silicium qui se trouvaient dans le mélange du *slurry* pour pouvoir les récupérer et les réutiliser, on a pu faire une optimisation des conditions.

Références bibliographiques

- [1] R. L. Billiet et H. T. “Photovoltaic cells from silicon kerf” U.S Patent, vol. 6, 780,665B2 Nguyen le 24 August **2004**.
- [2] T. Y. Wang, Y. C. Lin, C. Y. Tai, R. Sivakumar, D. K. Rai, C. W. Lan “A novel approach for recycling of kerf loss silicon from cutting slurry waste for solar cell applications ». J. Cryst, Growth. Vol. 310 en **2008**, page 3403- 3406.
- [3] N. Drouiche P. Cuellar, F. Kerkar, S. Medjahed, T. Ouslimane et M. OuldHamou. “Hidden values in kerf slurry waste recovery of high purity silicon”, Renew Sust Energ Rev. vol. 52 en **2015**, page 393–399.
- [4] N. Drouiche, P. Cuellar, F. Kerkar, S. Medjahed, N. Boutouchent-Guerfi et M. Ouldhamou “Recovery of solar grade silicon from kerf loss slurry waste”, Renew Sust Energ Rev, vol. 32 en **2014**, page 936–943.
- [5] M. Hecini, N. Drouiche, O. Bouchelaghem, “Recovery of cutting fluids used in polycrystalline silicon ingot slicing”, J. Cryst. Growth, vol. 453 en **2016**, page 143–150.
- [6] Y.C. Lin, T.-Y. Wang, C.-W. Lan et C. Y, Tai, “Recovery of silicon powder from kerf loss slurry by centrifugation”, Powder Technol, vol. 200 en **2010**, page 216-223.
- [7] B.Burger “Photovoltaics report, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems”, ISE en **2016**.
- [8] David E. Carlson, “The Status and Outlook of Solar Industry”, BP Solar
- [9] Fraunhofer ISE. Fraunhofer ISE Pushes World Record for Multicrystalline Silicon Solar Cells to 22.3 Percent. Publié le **25/9/2017**. [Consulté le 9/12/18]. Disponible sur : <https://www.ise.fraunhofer.de/en/press-media/press-releases/2017/fraunhofer-ise-pushes-world-record-for-multicrystalline-silicon-solar-cells-to-22-point-3-percent.html>
- [10] Jacques Amouroux et Daniel Morvan, “Le silicium photovoltaïque: enjeux techniques et financiers”, Colloque National Electricité Solaire Photovoltaïque, Aix-les-Bains, page 20-22 en mars **2007**.
- [11] Photon International, “A highly coveted raw material”, en Jan. **2009**, page 136-141
- [12] A. Braga, S. Moreira, P. Zampieri, J. Bacchin, et P. Mei, “New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 92, en avril **2008**, page 418-424
- [13] J. O. Odden, G. Halvorsen, H. Rong et R. Glockner, “Comparison of the energy consumption in different production processes for solar grade silicon”, Silicon for the Chemical and Solar Industry IX, Oslo, Norway, 23-26 juin **2008**.

- [14] M.A. Green, “Photovoltaic’s: technology overview”, Energy Policy, vol. 28, en Nov. **2000**, pp. 989-998.
- [15] Ponce-Alcántara S et DelCañizo C Luque A “Adaptation of monocrystalline solar cell process to multi crystalline materials”. Sol Energy Mater Sol Cells; vol. 8 pp. 411–21 en **2005**.
- [16] A. Bidiville, I. Neulist, K. Wasmer et C. Ballif, “ Effect of Debris on the Silicon Wafering for Solar Cells”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 95, pp. 2490-2496, en **2011**.
- [17] D. Kim, H. Kim, S. Lee et H. Jeong, Int. J. Precis. “Effect of initial deflection of diamond wire on thickness variation of sapphire wafer in multi-wire saw”. Eng. Manuf. - Green Tech, Vol. 2, pp. 117-121 en **2015**.
- [18] ITRPV, "International Technology Roadmap for Photovoltaic's" <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/>, **2017**.
- [19] B. Palahouanea, A. Keffousa, M.W. Naceur, M. Hecini, O. Bouchelaghem, A. Lami , Karim Laïb, A. Manseri, N. Drouiche, “Electrocoagulation performance of industrial wastewater with high fluoride concentrations and characteristics of the sludge generated”, Desalin Water Treat, vol.183, pp. 240–247 en **2020**.
- [20] B. Palahouane, A. Keffous, M.W. Naceur, M. Hecini, O. Bouchelaghem, A. Lami et N. Drouiche, “Electrochemical treatment and reclamation of water used during the rinsing of silicon wafer” journal Desalination and Water Treatment vol. 154, pp. 320-327 en **2019**.
- [21] Clarisse Nishimwe Nibagwire et Nadjib Drouiche. « Water – energy nexus: case study of Rwanda” , Desalination and Water treatment (accepted) en **2017**.
- [22] Chemosphere S. Aoudj, A. Khelifa et N. Drouiche. « Ammonia and turbidity from semiconductor wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation”, Removal of fluoride, SDS, en **2017**.
- [23] Fadila Djouadi Belkada, Ouiza Kitous, Nadjib Drouiche, Salaheddine Aoudj, Ouahiba Bouchelaghem, Nadia Abdi, Hocine Grib et Nabil Mameri, “Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater: Separation and Purification Technology” , vol 204, pp. 108–115 en **2018**.
- [24] Sachin V. Jadhav, Kumudini. V. Marathe, Virendra K. Rathod, “Journal of Water Process Engineering”, vol. 12, pp. 153–167 en **2016**.

- [25] Youssef-Amine Boussouga, Bryce S. Richards, Andrea et I. Schäfer, « Journal of Membrane Science » Available online 21 Juillet **2020**, 118452.
- [26] Nadjib Drouiche, Baya Palahouane, Salaheddine Aoudj, Mouna Hecini, Ouahiba Bouchelaghem, Tarik Ouslimane. « Defluoridation of post treated photovoltaic wastewater using Aluminum electrodes: optimization of operating parameters and sludge characteristics”. Journal of Solution Chemistry, vol. 45, pp. 1571–1579 en **2016**.
- [27] Kannappan Panchamoorthy Gopinath, Nagarajan Vikas Madhav , Abhishek Krishnan a , Rajagopal Malolan a , Goutham Rangarajan, “Journal of Environmental Management”, vol. 270 (**2020**) 110906.
- [28] Bajorowicz Beata, Kobylan’ski Marek P., Malankowska Anna, Mazierski Paweł, Nadolna Joanna, Pieczynska Aleksandra, Adriana Zaleska-Medynska, “University of Gdansk”, Gdansk, Poland, Application of metal oxide-based photocatalysis.
- [29] Bohua Sun, Qianqian Li, Minghui Zheng, Guijin Su, Shijing Lin, Mingge Wu, Chuanqi Li, Qingliang Wang, Yuming Tao, Lingwen Dai, Yi Qin, “Bowen Meng. Environmental Pollution”, vol. 265, Part A, Octobre **2020**, 114908
- [30] Q. Zhou, J. Wu, W. Ma, Z. Chen, Y. Lei, K. We, JOM, vol. 72 (2020).
- [31] Z. Jiangshan, J. Zhengyi, G. Jing, Z. Jingwei, C. Zhixin, J Powder Metall. Min, vol.6 (**2017**) pp. 167.
- [32] N. Boutouchent-Guerfi, M.A Boussourdi, A. Lami, M. Ould-Hamou et N. Drouiche, Dry Magnetic Separation on the Recovery of Metal Fragments from Kerf Slurry Waste Produced during the Manufacture of Photovoltaic Solar Cells, Silicon. 2020.
- [33] T. Y. Wang, Y. C. Lin, C. Y. Tai, R. Sivakumar, D. K. Rai, C. W. Lan, J. Cryst. Growth, vol. 310 (**2008**) page 3403- 3406.
- [34] Y.-F. Wu et Y.-M. Chen, « Separation of silicon and silicon carbide using an electrical field », Sep. Purif. Technol., vol. 68, no 1, p. 70-74, juin **2009**.
- [35] T-H. Tsai, Sep. Purif. Technol. 78 (**2011**)16-20.
- [36] Y.-C. Lin and C. Y et Tai ‘Recovery of silicon powder from kerf loss slurry using phase-transfer separation method’, Sep. Purify. Techno, vol. 74 (**2010**) p.170- 177.
- [37] L. Zhang, J. A. Pomykala, et A. Ciftja, EPD Congress 2012. John Wiley & Sons, **2012**.
- [38] D. Li, P. Xing, Y. Zhuang, F. Li, et G. Tu. ‘Recovery of high purity silicon from SoG crystalline silicon cutting slurry waste’, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, vol. 24, no 4, p. 1237- 1241, avril **2014**.

- [39] H. P. Hsu, W. P. Huang, C. F. Yang, et C. W. Lan. 'Silicon recovery from cutting slurry by phase transfer separation'. Sep. Purif. Technol., vol. 133, p. 1- 7, sept. **2014**.
- [40] .F. Xing, J. Guo, Y.X. Zhuang, F. Li et G.F. Tu. Rapid recovery of polycrystalline silicon from kerf loss slurry using double-layer organic solvent sedimentation method par P Int. J. Miner. Metall, vol. 20, p. 947-952 en **2013**.
- [41] A. Yoko et Y. Oshima et J. Supercrit. 'Recovery of silicon from silicon sludge using supercritical water'. Fluids, vol. 75, p. 1-5, mar **2013**.
- [42] S.A. Sergiienko, B. V. Pogorelov et V. B. Daniliuk. "Silicon and silicon carbide powders recycling technology from wire-saw cutting waste in slicing process of silicon ingots". Sep. Purif. Technol, vol. 133, p.16–21 en **2014**.
- [43] H.C Li et W.S Chen. "Recovery of silicon carbide from waste silicon slurry by using flotation". Energy Procedia vol. 136, p. 53-59 en **2017**.
- [44] X. Li, J. Wu, M. Xu et W. Ma, J. Clean. "Separation and purification of silicon from cutting kerf-loss slurry waste by electromagnetic and slag treatment technology". Prod, vol. 211, p.695-703 en **2019**.
- [45] T. Y. Wang, Y. C. Lin, C. Y. Tai, R. Sivakumar, D. K. Rai, C. W. Lan et J. Cryst. Growth. "A novel approach for recycling of kerf loss silicon from cutting slurry waste for solar cell applications", vol. 310, no 15, p. 3403- 3406, juill. **2008**.
- [46] T. Y. Wang, Y. C. Lin, C. Y. Tai, C. C. Fei, M. Y. Tseng, et C. W. Lan, "Recovery of silicon from kerf loss slurry waste for photovoltaic applications". Prog. Photovolt. Res. Appl, vol. 17, no 3, p. 155–163, **2009**.
- [47] Y. Liu, J. Kong, Y. Zhuang, P. Xing, H. Yin et X. Luo, J. Clean. «Recycling high purity silicon from solar grade silicon cutting slurry waste by carbothermic reduction in the electric arc furnace ». Prod, vol. 224, p. 709-718 en **2019**.
- [48] Y. Zhu, J. Wu, Q. Wang, W. Ma, K. Wei, Y. Lei. « Impurity Removal from Diamond-Wire Cutting Waste by Slag Refining and Electromagnetic Stirring ». JOM, Vol. 72, No. 7, **2020**.
- [49] A. Hariharane et J. Ravi, « Recovery of Silicon Value from Kerf Silicon Waste », Patent WO/2012/109459, 17-août-**2012**.
- [50] H. Y. Wang, Y. Tan, J. Y. Li, Y. Q. Li, et W. Dong, « Removal of silicon carbide from kerf loss slurry by Al-Si alloying process », Sep. Purif. Technol., vol. 89, p. 91- 93, mars **2012**.

- [51] S. Nishijima, Y. Izumi, S.-I. Takeda, H. Suemoto, A. Nakahira, et S. Horie, « Recycling of abrasives from wasted slurry by superconducting magnetic separation », IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 13, no 2, p. 1596-1599, **2003**.
- [52] Alleppey V. Hariharan et Jagannathan Ravi, « Method to convert silicon powder to high purity polysilicon through intermediate SiF₄ - Patent application », Patent 20100061911, 11-mars-**2010**.
- [53] T.-H. Tsai. “Silicon sawing waste treatment by electrophoresis and gravitational settling”. J. Hazard. Mater. vol. 189, no 1- 2, p. 526- 530, mai **2011**.
- [54] M.-S. Kong, H.-C. Jung, H.-S. Hong, G.-S. Kim, et H.-S. Chung, « A study of hot consolidation properties for recycled silicon powder ». Curr. Appl. Phys., vol. 11, no 1, Supplement, p. S54-S58, janv. **2011**.
- [56] <https://cordis.europa.eu/article/id/197341-recycling-silicon-dust-to-reduce-solar-panel-waste/fr>
- [57] <https://www.hzdr.de/db/Cms?pNid=305>
- [58] <https://www.lessor38.fr/rosi-recycle-le-silicium-solaire-19498.html>
- [59] Ron Reifemberger, « Inter-Molecular Forces: Keesom Force ». Purdue University, **2012**.
- [60] https://fr.wikipedia.org/wiki/Forces_de_London
- [61] L. J. Fernández, R. Ferrer, D. F. Aponte, et P. Fernández. « Recycling silicon solar cell waste in cement-based systems ». Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 95(**2011**) p. 1701-1706
- [62] G. Quercia, J. J. G. van der Putten, G. Hüsken, et H. J. H. Brouwers. « Photovoltaic’s silica-rich waste sludge as supplementary cementitious material (SCM) ». Cem. Concr. Res, 54(**2013**) 161-179.
- [63] Lingjie Zhou, Zhihong Li, Yumei Zhu, “porous silica/mullite ceramics prepared by foam-gelcasting using silicon kerf waste as raw material”. Materials Letters, vol 239 (**2019**), pages 67–70.
- [64] Tomohiro Akiyama, Masaki Hayasaka, et Hiroshi Uesugi, « Reacting silicon (which may be waste silicon) with an aqueous basic hydroxide solution to produce hydrogen at high pressure; a hydrogen absorbing alloy for storing hydrogen produced by the reaction; use of waste silicon lowers fuel costs; vehicle », Patent US7493765.

- [65] M. Hecini, M. Tablaoui, S. Aoudj, B. Palahouane, O. Bouchelaghem, S. Beddek, N. Drouiche “Recovery of silicon carbide and synthesis of silica materials from silicon ingot cutting fluid waste”. *Separation and Purification Technology*, vol. 254 (2020) 117556.
- [66] S. Liu, K. Huang, H. Zhu. « Recorvery of silicon powder from silicon wiresawing slurries by tuning particle surface potential combined with centrifugation ». *Sep. Purif. Technol*, volume 118 (2013), pages 448–454.
- [67] H.S. Gopala Krishna Murthy, “Evolution and present status of silicon carbide slurry recovery in silicon wire sawing”. *Resources, Conservation and Recycling*. Volume 104, Part A, 2015, pages 194-205.
- [68] M. Pourbaix. “Atlas of electrochemical equilibration in aqueous solutions”, 2nd ed, Houston, 1974.
- [69] S. Nishijima, Y. Izumi, S.I. Takeda, H. Suemoto, A. Nakahira, S.I. Horie. “IEEE T. Appl. Supercon”. Vol 13 (2003) 1596–1599.
- [70] N. Shufan, L. Hongyan, C. Wei, L. Bin, C. Shoutian. “Effects of surface oxide species and contents on SiC slurry viscosity”. *Rare Metals* 24 (2005) 240–245.
- [71] S.U. Pickering, Pickering: emulsions, *J. Chem. Soc. Trans*, vol. 91 (1907) 2001–2021.
- [72] C.N. Lin. “The Solvent Manual, second ed”. Chinese Edition. Chemical Industry Press, Peking, 1994.
- [73] R. Chanamai, G. Horn, D.J. Mc Clements. “ Influence of oil polarity on droplet Growth in oil-in-water emulsions stabilized by a weakly adsorbing biopolymer Or a nonionic surfactant”. *J. Colloid Interface Sci*. Vol 247 (2002) 167–176.