

Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie minier

Centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur  
d'état en Génie minier

**ETUDE DE L'EFFICACITÉ DE LA SÉPARATION  
MAGNÉTIQUE SUR LA RÉCUPÉRATION DES  
MÉTAUX CONTENUS DANS LE REJET ENGENDRÉ  
LORS DE LA FABRICATION DES PLAQUETTES DE  
SILICIUM MULTICRISTALLINES À PARTIR D'UN  
SLURRY SYNTHÉTISÉ**

Réalisé Par : M<sup>f</sup> BOUSSOURDI Mohammed Amine  
Proposé et dirigé par: M<sup>me</sup> BOUTOUCHENT-GUERFI Nabila chercheur CRTSE  
Codirigé par : M<sup>f</sup> OULDHAMOU Malek MCA Ecole National Polytechnique

Devant le jury composé de :

M<sup>f</sup> KHELLOUFI Abdelkrim Présidente de jury Directeur de recherche CRTSE  
M<sup>me</sup> MERCHICHI Amira Examineur MAA Ecole National Polytechnique



Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie minier

Centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur  
d'état en Génie minier

**ETUDE DE L'EFFICACITÉ DE LA SÉPARATION  
MAGNÉTIQUE SUR LA RÉCUPÉRATION DES  
MÉTAUX CONTENUS DANS LE REJET ENGENDRÉ  
LORS DE LA FABRICATION DES PLAQUETTES DE  
SILICIUM MULTICRISTALLINES À PARTIR D'UN  
SLURRY SYNTHÉTISÉ**

Réalisé Par : M<sup>r</sup> BOUSSOURDI Mohammed Amine  
Proposé et dirigé par: M<sup>me</sup> BOUTOUCHENT-GUERFI Nabila chercheur CRTSE  
Codirigé par : M<sup>r</sup> OULDHAMOU Malek MCA Ecole National Polytechnique

Devant le jury composé de :

M<sup>r</sup> KHELLOUFI Abdelkrim Présidente de jury Directeur de recherche CRTSE  
M<sup>me</sup> MERCHICHI Amira Examineur MAA Ecole National Polytechnique

## **Mes plus sincères remerciements**

*Je remercie DIEU, le tout puissant de m'avoir donné tout de patience et de courage pour accomplir ce travail.*

*En guise de reconnaissance, je tiens à témoigner mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail qui a été effectué au laboratoire Génie minier de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) en collaboration avec le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) sous la direction de m<sup>me</sup> N.BOUTOUCHENT-GUERFI, Chercheur au CRTSE qui je tiens à exprimer mes sincères remerciement d'avoir proposé ce thème du recherche, pour ses conseils, sa gentillesse, son enthousiasme, son aide tout au long de ce travail, et pour sa correction minutieuse de ce mémoire. Je ne saurais en quelques mots exprimer toute la reconnaissance que je lui porte.*

*Mes profonds remerciements vont également au maitre de conférence A M.OULDHAMOU, Chef du département génie minier, d'avoir codirigé ce travail et pour sa gentillesse, ses conseils et ses encouragements qu'ils m'ont prodigués au cours de cette année. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus sincère gratitude, sans oublier l'ingénieure de laboratoire H.BENAGROUBA Qui m'a aidé pour réaliser ce travail.*

*Je remercie vivement monsieur A.KHELLOUFI, directeur de recherche au CRTSE, d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Ma reconnaissance s'adresse également au membre de jury qui a bien voulu examiner ce travail : madame A.MERCHICHI*

*Mes remerciements les plus vifs à m<sup>elle</sup> A.MERCHICHI pour ses conseils et son aide au niveau de laboratoire.*

*Nos remerciements vont également aux enseignants du département Génie Minier qui ont contribué à notre formation.*

*M<sup>r</sup> A.LAMI, chercheur au CRTSE, a également participé lors d'élaboration ce travail. Je le remercie vivement pour son aide qui m'a permis de réaliser la simulation sur la technique utilisée. Je tiens aussi à remercier M<sup>r</sup> A.MANSERI et M<sup>r</sup> S.FRIHA du CRTSE d'avoir réalisé les essais par le MEB et leurs conseils.*

*Je remercie du fond du cœur M<sup>r</sup> Nadjib DROUCHE directeur de recherche de m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi M<sup>r</sup> Aib karim, technicien du CRTSE de m'avoir accueilli dans son atelier.*

*J'adresse mes remerciements aux responsables du centre CRTSE par voie hiérarchique à leur tête le directeur M<sup>r</sup> A.Benkrid, pour m'avoir fourni le matériau de mon travail et pour m'avoir permis d'accéder aux laboratoires de l'unité de traitement physico-chimique d'El HARRACH, ainsi M<sup>r</sup> A.KEFFOUS (directeur adjoint) et M<sup>r</sup> A.DAHMANI (secrétaire général).*

*Et en fin mes meilleurs remerciements à mes parents, mes frères et sœurs et mes amies qui m'ont encouragé et aidé pour réaliser ce travail.*

# Dédicace

A mes chers parents,

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

A mes chers et adorables frères et sœurs. En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

A mes très chères amies.

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

A toute la promo génie minier mes chers camarades,

A tous ceux qui me sont chers.

À toute personne, de prêt ou de loin, m'avait encouragé à accomplir ce travail.

...Je dédie ce travail.

MAMADOU ;)

## ملخص

من أجل تقليل تكلفة إنتاج الألواح الضوئية مع الحفاظ على البيئة، تم إجراء معالجة رفض للنشر من خلال استعادة المعادن الموجودة. أولاً ، تم تصنيع الرفض ، وغسله بالأسيتون ، والأسيتون المسترجع والماء المقطر بتركيزات مختلفة ، وتم فصل الطور الصلب عن الطور السائل يليه تحليل بعض معاملات التشغيل مثل : التحريك ، ودرجة الحموضة ، وتأثير المذيب والتركيز ، ثم اعتمد بروتوكول العلاج القائم على المنبع للتعامل مع الرفض الفعل SEM الأولي ، تم تنفيذ توصيف على مسحوق بواسطة وأخيراً ، خضع المسحوق الذي تم الحصول عليه من الرفض لفصل مغناطيسي جاف. تم إجراء محاكاة وتم تقدير كفاءة هذه التقنية بنسبة 96%  
الكلمات المفتاحية

، المعادن PEG ، SEM ، DRX ، الفصل المغناطيسي ، الطين ، نشر الأسلاك ، الخلايا الكهروضوئية ، السيليكون ،

## ABSTRACT

In the interest of reducing the cost of photovoltaic production while preserving the environment, a sawing rejection treatment was carried out by recovering the metal fragments. First, the slurry was synthesized, washed with acetone, recovered acetone and distilled water at different concentrations, the solid phase was separated from the liquid phase followed by analysis of certain operating parameters such as: stirring, pH, solvent influence and initial concentration, a characterization on the powder by the SEM was carried out. Then, an upstream-based treatment protocol was adopted to deal with the actual rejection.

Finally, the powder obtained from the two rejects has undergone a dry magnetic separation. A simulation has been carried out and the efficiency of this technique has been estimated at 96%

### Key words

Magnetic separation, slurry, wire sawing, photovoltaic cell, silicon, DRX, SEM, PEG, metals.

## RESUME

Dans l'intérêt de réduire le coût de la production photovoltaïque tout en préservant l'environnement, un traitement de rejet de sciage a été réalisé en récupérant les métaux existants. D'abord, un rejet a été synthétisé, lavé avec de l'acétone, acétone récupéré et l'eau distillée a différentes concentrations, la phase solide a été séparée de la phase liquide suivies par l'analyse de certains paramètres de fonctionnement tels que: l'agitation, le PH, l'influence du solvant et la concentration initiale, une caractérisation sur la poudre par le MEB a été réalisée. Ensuite, un protocole de traitement basé sur les résultats amont a été adopté pour traiter le rejet réel.

Enfin la poudre obtenue des deux rejets a subi une séparation magnétique à voie sèche. Une simulation a été réalisée et l'efficacité de cette technique a été estimée à 96%

### Mots clés

Séparation magnétiques, slurry, fil à sciage, cellule photovoltaïque, silicium, DRX, MEB, PEG, métaux.

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau III-1 : Résultat de l'analyse granulométrique .....	48
Tableau III-2 : Composition des différentes concentrations .....	49



## LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium.....	17
Figure I-2 : Cycle de distillation du composé de silicium.....	19
Figure I-3 : Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium de qualité électronique à partir de $\text{SiHCl}_3$ .....	19
Figure I-4 : Procédé d'ELKEM.....	20
Figure I-5 : Schéma de principe de la purification par plasma inductif couplé au brassage électromagnétique du silicium.....	21
Figure I-6 : Procédé POLIX pour la solidification unidirectionnelle du silicium multicristallin.....	22
Figure I-7 : Mécanisme de ségrégation des impuretés lors de la cristallisation.....	22
Figure I-8 : Schéma de principe d'une scie ID.....	23
Figure I-9 : Schéma de principe d'une scie à fil.....	24
Figure I-10 : Injection de slurry.....	25
Figure I-11 : Les grains de SiC et les copeaux de silicium en $\mu\text{m}$ .....	25
Figure II-1 : Concasseur a mâchoire.....	30
Figure II-2 : Concasseur giratoire.....	30
Figure II-3 : Concasseur à percussion.....	31
Figure II-4 : Broyeur à boulets.....	32
Figure II-5 : La tamiseuse.....	32
Figure II-6 : séparateur suspendu.....	35
Figure II-7 : Les Rayon X dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques.....	36
Figure II-8 : Schéma d'un tube à rayons X.....	37
Figure II-9 : Schéma d'un diffractomètre.....	37
Figure II-10 : L'ensemble du Microscope Electronique à Balayage.....	38
Figure II-11 : Schéma de fonctionnement.....	39
Figure III-1 : Schéma de principe d'une scie à fil.....	43
Figure III-2 : Le morceau de silicium avant le lavage.....	45
Figure III-3 : Le concasseur primaire.....	45
Figure III-4 : Le concassage secondaire du morceau de silicium.....	46
Figure III-5 : Broyeur à boulets.....	46
Figure III-6 : Broyeur Mortier.....	47
Figure III-7 : Tamiseuse électrique.....	48
Figure III-8 : Agitation du mélange slurry/solvant.....	49
Figure III-9 : Le PH mètre.....	50
Figure III-10 : Plan de travail.....	51
Figure III-11 : le séparateur magnétique a voie sèche.....	52
Figure IV-1 : Le morceau de silicium avant et après lavage.....	55
Figure IV-2 : Le concassage primaire du morceau de silicium.....	56
Figure IV-3 : Concassage secondaire du morceau de silicium.....	56
Figure IV-4 : La poudre de silicium.....	57
Figure IV-5 : Le fer broyé.....	57
Figure IV-6 : Le carbure de silicium.....	58
Figure IV-7 : Le polyéthylène glycol (PEG).....	58
Figure IV-8 : La séparation liquide solide.....	59

Figure IV-9 : Allure de la phase solide récupérée du slurry immergé dans l'acétone, l'eau distillée et l'acétone réutilisée à 30 mn d'agitation.....	59
Figure IV-10 : Allure de la phase solide récupérée du slurry dissout dans l'acétone agitée pendant 1/2h, 1h et 1h ½ min, respectivement.....	60
Figure IV-11 : Variation le pH du slurry/solvant au cours de temps (rejet synthétisé).....	61
Figure IV-12 : Diagramme la masse de la poudre du slurry synthétisé avant et après le séchage.....	62
Figure IV-13 : Variation de pourcentage des éléments magnétiques récupérés à plusieurs essais.....	63
Figure IV-14 : L'évolution la quantité de particules magnétiques (QPMR) en fonction de la quantité de particules non magnétiques.....	64
Figure IV-15 : Analyse par microscope électronique à balayage de la partie magnétique et la partie non magnétique de rejet synthétisée.....	64
Figure IV-16 : La variation le pH du slurry réel au cours de temps.....	65
Figure IV-17 : la poudre du slurry après le séchage.....	66
Figure IV-18 : Le pourcentage de la masse des éléments magnétiques récupérés au cours des essais.....	67
Figure IV-19 : L'évolution la quantité de particules magnétiques (QPMR) en fonction de la quantité de particules non magnétiques dans le cas du rejet réel.....	68
Figure IV-20 : Diagramme radio-cristallographique de la phase solide obtenue (réalisé par la diffraction des rayons X).....	68
Figure IV-21 : Analyse par microscope électronique à balayage de la partie magnétique et la partie non magnétique de rejet réel.....	69

# TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	12
Introduction générale.....	13
<b>CHAPITRE I : la production photovoltaïque</b> .....	15
I. Le panneau solaire.....	16
II. La cellule photovoltaïque .....	16
II.1 la cellule monocristalline.....	16
II.2 la cellule multicristalline.....	16
III. Le silicium grade photovoltaïque .....	16
III.1 La silice.....	17
III.2 Extraction de silicium .....	17
III.3 Purification de silicium métallurgique.....	18
III.3.1 Purification à voie chimique (Le procédé Siemens).....	18
III.3.2 Purification à voie métallurgique (Procédé Elkem) .....	19
III.3.3 Purification par plasma.....	20
IV. Elaboration de lingot multicristallin.....	21
V. Le procédé de sciage .....	23
V.1 Le procédé d'Inner Diameter.....	23
V.2 Le procédé du sciage à fil .....	24
VI. Le rejet de sciage à fil.....	25
VII. Impact environnemental .....	26
<b>CHAPITRE II : Description les méthodes utilisées</b> .....	27
I. La préparation mécanique .....	28
I.1 Le concassage .....	28
I.1.1 Le mode de concassage .....	28
I.1.2 Le degré de concassage .....	29
I.1.3 Type de concasseur utilisé.....	29
I.2 Le broyeur.....	31
I.3 L'analyse granulométrie .....	32
II. Séparation magnétique .....	33
II.1 Principe .....	33
II.2 Les propriétés magnétiques des minéraux .....	33

II.3	Les propriétés minéralogiques .....	33
II.4	Les propriétés granulométriques.....	34
II.5	Les types d'appareils de la séparation magnétique.....	34
II.5.1	Séparateur magnétique à basse intensité .....	34
II.5.1	Séparateur magnétique à haute intensité .....	35
III.	Diffraction aux rayons X .....	36
III.1	Nature des rayons X .....	36
III.2	Production des rayons .....	36
III.3	Mode de fonctionnement .....	37
IV.	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	38
IV.1	Principe .....	38
IV.2	Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon .....	39
	<b>CHAPITRE III : Partie Expérimentale</b> .....	41
I.	Présentation de CRTSE .....	42
I.1	CCPM03 .....	42
I.2	L'atelier d'élaboration du silicium .....	43
II.	Présentation le rejet élaboré par la station.....	43
II.1	Le polyéthylène glycol (SH 20).....	44
II.2	Le carbure de silicium SiC .....	44
II.3	Le silicium Si.....	44
II.3.1	Le lavage .....	44
II.3.2	Le concassage.....	45
II.3.3	Le broyage.....	46
II.4	Les fragments de métaux .....	47
III.	La préparation du slurry synthétisé .....	47
III.1	L'analyse granulométrique .....	47
III.2	Préparation des mélanges Slurry/solvant.....	49
III.3	Séparation la phase liquide de la phase solide.....	50
III.3	Caractérisation la poudre obtenue .....	50
IV.	Le plan de travail .....	51
V.	Le slurry réel .....	52
VI.	La séparation magnétique.....	52
	<b>CHAPITRE IV : Résultats et Discussions</b> .....	54
1.	Préparation du slurry (slurry synthétisé) .....	55
I.1	Préparation mécanique du Si .....	55

I.2	Les fragments de métaux .....	57
II.	Effet du solvant .....	58
III.	Effet de l'agitation.....	60
IV.	Caractérisation la phase liquide.....	60
V.	Caractérisation la poudre obtenue .....	61
V.1	Séparation magnétique a voie sèche .....	62
V.2	Calcul l'efficacité de la séparation magnétique sur l'élimination des métaux .....	63
V.3	Etude morphologique de la poudre du slurry .....	64
VI.	Application le procédé élaboré dans le traitement du rejet réel .....	65
VI.1	Etude morphologique de la poudre du slurry .....	65
VI.2	Elaboration la poudre du slurry réel .....	65
VI.3	Séparation magnétique.....	66
VI.4	Calcul l'efficacité de la séparation magnétique sur l'élimination des métaux dans le rejet réel .....	67
VI.5	Caractérisation par le DRX.....	68
VI.6	Etude morphologique de la poudre du slurry .....	69
VII.	Domaine d'application .....	69
•	<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	70
•	<b>ANNEXE</b> .....	72
•	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	76

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

L'industrie photovoltaïque a de beaux jours devant elle grâce aux nouvelles technologies de silicium, la capacité installée a atteint d'environ 576 MW en 2016 [1]. Mais le coût de l'électricité photovoltaïque demeure toujours trop élevé, ce n'est pas la technologie, mais bien l'économie et la politique qui l'ont fait flamber.

Au cours de la fabrication de plaquettes de silicium pour la production des cellules photovoltaïque, un cristal de silicium est découpé par un fil métallique (fil acier recouvert de nickel), avec une solution de polyéthylène glycol (PEG) contenant le carbure de silicium (SiC) utilisé comme un élément abrasif [2]. Les grains abrasifs (SiC) sont emprisonnés entre le fil et le bloc de silicium. Ils enlèvent ainsi des fragments de matières par divers mécanismes, fragments évacués ensuite par le slurry. Par conséquent, plus de 30 % du matériau de silicium est perdue pendant le sciage [3-5]. Afin de produire une tranche de 350  $\mu\text{m}$  avec une scie à fil, il faut donc 570  $\mu\text{m}$  de silicium.

Toutefois, le PEG constitue un problème majeure lors du sciage, parce qu'il doit être mélangé avant son utilisation avec le SiC pour faciliter le découpage des plaquettes de silicium. Au cours de leur utilisation, le PEG charge progressivement en particules métalliques proviennent de l'usure du fil de découpage, de débris de silicium de granulométrie largement varié et le SiC. Ces composés en suspension forment le slurry. Donc, l'étape de sciage du lingot est le processus le plus important pour la fabrication des cellules photovoltaïques et **le coût de cette étape détermine le coût de la production photovoltaïque**. Néanmoins, le slurry engendré lors de cette étape provoque un impact environnemental important, il ne doit être ni abandonné, ni brûlé à l'air libre [6].

En 1990, Mühlbauer a utilisé un procédé de solidification directionnelle pour éliminer le SiC des matériaux de silicium produits par réduction de la silice dans un four à arc [7] et en 2003, Nishijima a développé des méthodes magnétiques supraconductrices appliquées pour l'acquisition du SiC à partir du déchet de sciage [8]. Trois ans plus tard, Shibata a utilisé la flottation pour obtenir le SiC des déchets [9]. En 2008, Zhang a étudié l'élimination de SiC et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  du rejet photovoltaïque par filtration en utilisant des filtres en mousse [10]. Dans la même année, Wang et Lin ont développé un procédé de purification du silicium obtenu à partir de la suspension; ce procédé comprend le traitement chimique, la centrifugation, le traitement à haute température et la solidification directionnelle [11]. Ensuite Tzu-Hsuan a utilisé l'électrocinétique pour éliminer les métaux du slurry [12]. En 2014, Au CRTSE, Boutouchent-Guerfi et Drouiche ont développé une procédure d'obtention de la poudre du slurry, comme ils ont mis en évidence l'importance de la séparation magnétique par voie humide et l'inefficacité de la centrifugation sur la récupération des métaux [13].

Le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energie (CRTSE) récolte le fluide de coupe lors de la fabrication des cellules photovoltaïques multicristallines ce qui nécessite d'adopter des procédés de traitement pour régénérer le PEG et récupérer le SiC et le Si en *éliminant les métaux tout en préservant l'environnement*. Pour cela, cette étude est un travail conjoint du laboratoire de Génie Minier de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) et le laboratoire de l'équipe CCPM03 (Croissance Cristalline des

Semi-conducteurs et Procédés Métallurgiques) du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energie (CRTSE) pour *étudier l'efficacité de la séparation magnétique des métaux entraînant le rejet généré lors de la fabrication des cellules photovoltaïques à partir d'un slurry synthétisé.*

Afin de concrétiser ce projet, notre travail a été réalisé en deux parties, la première partie a été consacrée à synthétiser le slurry en utilisant le Si, SiC, PEG et des débrides de métaux (Fer) [11], un lavage chimique avec l'acétone et l'eau distillée a été évalué sur leur efficacité dans la dissolution du PEG du slurry sous l'effet d'agitation. Ensuite, la phase solide a été séparée de la phase liquide pour obtenir une poudre, cette dernière a subi une séparation magnétique à voie sèche. La deuxième partie a été consacrée pour le rejet réel collecté par le CRTSE. La caractérisation de la poudre obtenue par le diffractomètre des rayons X (DRX) et une étude morphologique par le microscope électronique à balayage (MEB) a complété ce travail. Enfin, une estimation de l'efficacité de la séparation magnétique à voie sèche sur la rétention des métaux a été calculée.

Le présent manuscrit comporte quatre chapitres. Dans le premier chapitre, Nous identifions les étapes de fabrication des cellules photovoltaïques et la création du déchet de coupe et leur impact environnemental. Le second chapitre porte sur les techniques d'analyses de séparation et de la caractérisation utilisées dans cette étude. Ensuite, le troisième chapitre comprend une étude expérimentale. Enfin, le dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et à leurs interprétations.



# **CHAPITRE I**

La production photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques réalisent la conversion directe du rayonnement solaire en énergie électrique, elles sont assemblées en modules de conception simple et ne nécessitent pas de maintenance. Même si la production d'électricité photovoltaïque ne provoque pas de la pollution particulière mais la réduction de l'impact environnemental et le coût économique associé à la production de panneaux photovoltaïques est considérée en fonction du problème de la gestion des déchets de fluides de coupe ou le mélange abrasif (slurry). Cette réduction peut être obtenue par la régénération du rejet engendré et la récupération du Si perdue lors de sciage [6].

## **I. Le panneau solaire**

Généralement les cellules photovoltaïques sont associées pour constituer un panneau. Ces derniers sont regroupés en série ou bien en parallèle selon la puissance demandée pour protéger les modules photovoltaïques contre le point chaud (hot-spot). Un panneau peut contenir dix-huit cellules en série [14].

## **II. La cellule photovoltaïque**

Les cellules de silicium sont la base de système photovoltaïque, on peut citer deux principaux types de cellules

### **II.1. La cellule monocristalline**

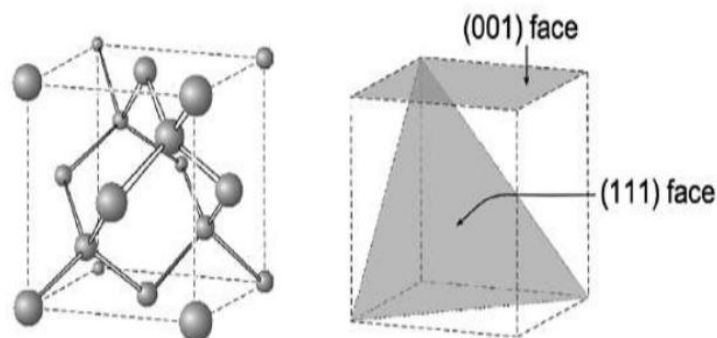
La base de ce type des cellules est le silicium qui subit un changement d'état sous l'effet de la température pour devenir un seul cristal. Cette technique de fabrication permet d'obtenir un rendement de conversion de 15 % en consommant une grande quantité d'énergie. La production de la cellule monocristalline a atteint 60 % du marché photovoltaïque mondial mais cette production va diminuer au profit des technologies au silicium multi-cristallin [2].

### **II.2. La cellule multicristalline**

Photowatt a développé le Polix, le procédé de fabrication de lingots multi-cristallins. Ce procédé consiste à donner une structure multi-cristalline à gros grains pour le lingot. Ces cellules ont un meilleur rapport rendement/coût par rapport à celui de silicium monocristallin, elles ne demandent pas une technologie avec une grande précision. La cellule multicristalline est caractérisée par son rendement énergétique et sa stabilité dans le temps. Elle permet de fournir un rendement de conversion de 14 % [2].

## **III. Le silicium grade photovoltaïque**

Le silicium est un élément du groupe IV du tableau périodique, inséré entre le carbone et le germanium. C'est un élément tétravalent qui cristallise dans une maille de type diamant (structure cubique à faces centrées avec quatre des huit sites tétraédriques occupés) selon la figure I-1 où chaque atome est positionné au centre d'un tétraèdre et attaché à ses quatre atomes voisins par des liaisons covalentes [15].



**Figure I-1.** Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium [15].

La figure I-1 illustre la maille élémentaire du réseau cristallin du silicium, chaque atome de silicium est lié à quatre autres atomes de silicium dans un environnement de coordination tétraédrique [15].

Le silicium grade solaire est obtenu à partir de silice contenu dans le quartz ou le sable, dont les réserves planétaires sont abondantes [16]. Environ de 20% de la production mondiale de silicium est utilisé principalement par l'industrie chimique et celle pour la filière solaire.

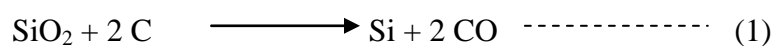
### III.1 La silice

La silice ou l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène avec 25 % de la masse de la croûte terrestre. Un minéral dur se trouve dans la nature en grande quantité dans les roches sédimentaires détritiques (sables, grès), Les roches métamorphiques (schistes, gneiss, quartzites) et les roches magmatiques.

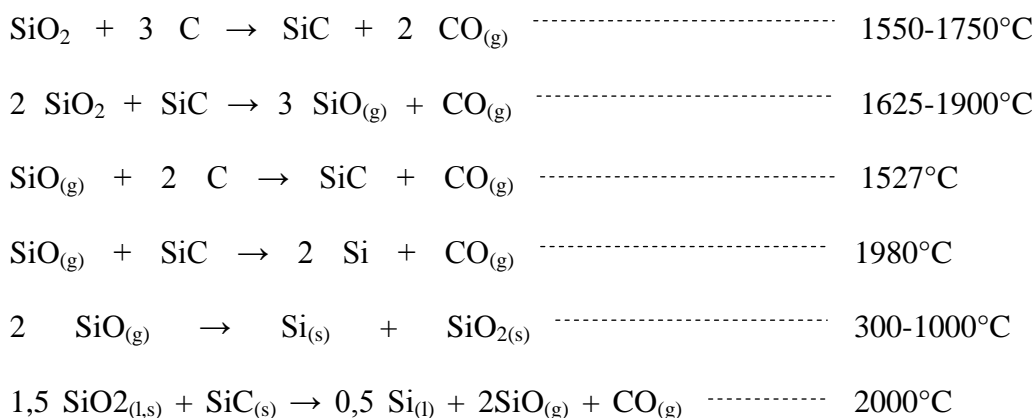
### III.2 Extraction de silicium

Le silicium métallurgique est produit à partir de la carboréduction de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) par électroméallurgie dans un four à arc électrique dont la puissance peut atteindre 30 MW. Ce procédé consiste à porter à haute température ( $>2300^\circ\text{C}$ ) un mélange de silice et le coke [17].

Le chauffage est assuré par un arc électrique qui éclate entre des électrodes en graphite plongées dans le mélange déversé dans un creuset. Le carbone se combine avec l'oxygène de la silice pour former du silicium et du monoxyde puis dioxyde de carbone selon la réaction globale suivante:



La pureté du silicium obtenu par ce procédé est comprise entre 98%. Les principaux impuretés sont dues soit au procédé lui-même, soit aux impuretés contenues dans les matières premières et les électrodes: fer, aluminium, bore ou encore phosphore. Ce procédé consomme une quantité d'énergie équivalente à 14 KWh par Kg de silicium métallurgique produit et les émissions de CO<sub>2</sub> sont de 3,14 tonnes pour 1 tonne de silicium métallurgique produit, hors consommation électrique [16]. En réalité, la réaction de réduction de la silice en silicium résulte d'un grand nombre de réactions chimiques intermédiaires. La puissance du four peut aller jusqu'à 30 MW, afin d'augmenter la température qui influe sur les réactions chimiques. Les réactions chimiques intermédiaires sont [17] :



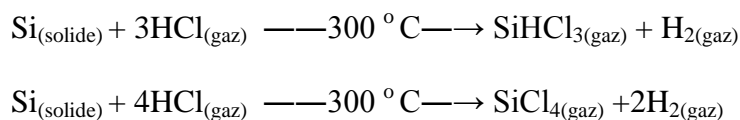
Le silicium obtenu par électrométallurgie n'est pur pour les applications solaires. Il doit être purifié pour approvisionner la filière solaire.

### III.3 Purification de silicium métallurgique

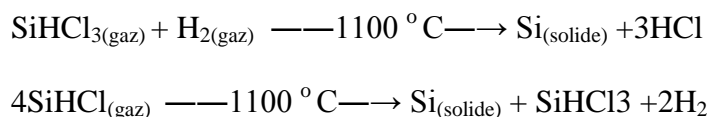
Différentes techniques ont été développées depuis des années pour la purification de silicium métallurgique [18].

#### III.3.1. Purification à voie chimique (Le procédé Siemens)

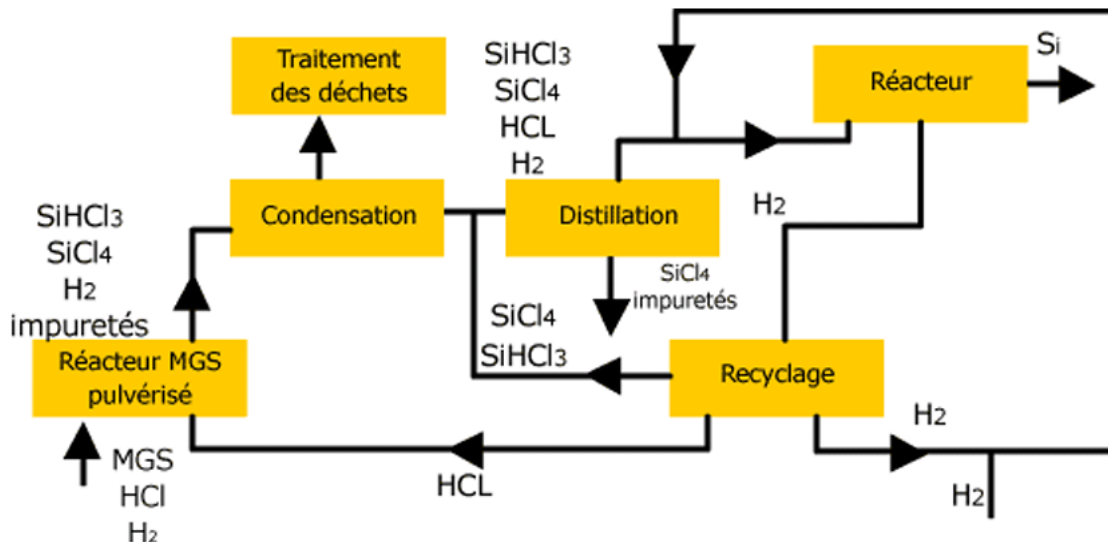
Le procédé Siemens est utilisé pour transformer le silicium métallurgique en silicium solaire. Il s'agit d'une attaque au silicium par l'acide chlorhydrique (HCl) à des températures modérées, fournissant du trichlorosilane (SiHCl<sub>3</sub>) et du tétrachlorure de silicium (SiCl<sub>4</sub>) comme sous-produits [19].



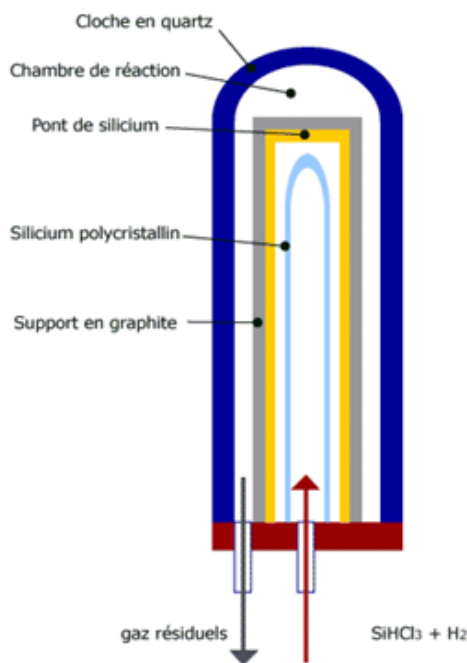
Le mélange (SiHCl<sub>3</sub> + SiCl<sub>4</sub> + impuretés) est distillé, puis le SiHCl<sub>3</sub> est décomposé avec H<sub>2</sub> à haute température (1100° C).



Cette dernière phase se produit dans le réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition), avec des parois froides pour éviter le dépôt de silicium [18].



**Figure I-2.** Cycle de distillation du composé de silicium [18].



**Figure I-3.** Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium de qualité électronique à partir de  $\text{SiHCl}_3$  [18].

Le procédé de Siemens est dans ce cas identique à un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). A partir d'un germe, dans de très longs tubes, le silicium est déposé progressivement. Le silicium obtenu par ce procédé a une très haute pureté de 99.99 %.

### III.3.2. Purification à voie métallurgique (Procédé Elkem)

Plusieurs industriels et centres de recherche développent actuellement des procédés qui permettent de s'affranchir du passage par les composés gazeux pour économiser de l'énergie. Les procédés métallurgiques consistent traditionnellement en une série de fusion et de solidification successives permettant d'éliminer progressivement les impuretés [18]. Il

consiste à traiter le silicium métallurgique par un laitier de silicate de calcium à haute température suivi d'un lessivage chimique à basse température. Les impuretés résiduelles sont collectées sur le dessus du lingot obtenu après une solidification directionnelle [16]. Les blocs éliminés sont ensuite introduits en amont dans le processus. Les études montrent que la qualité du silicium solaire obtenu est similaire à celle du silicium multicristallin commercialisé provenant de la voie traditionnelle Siemens.

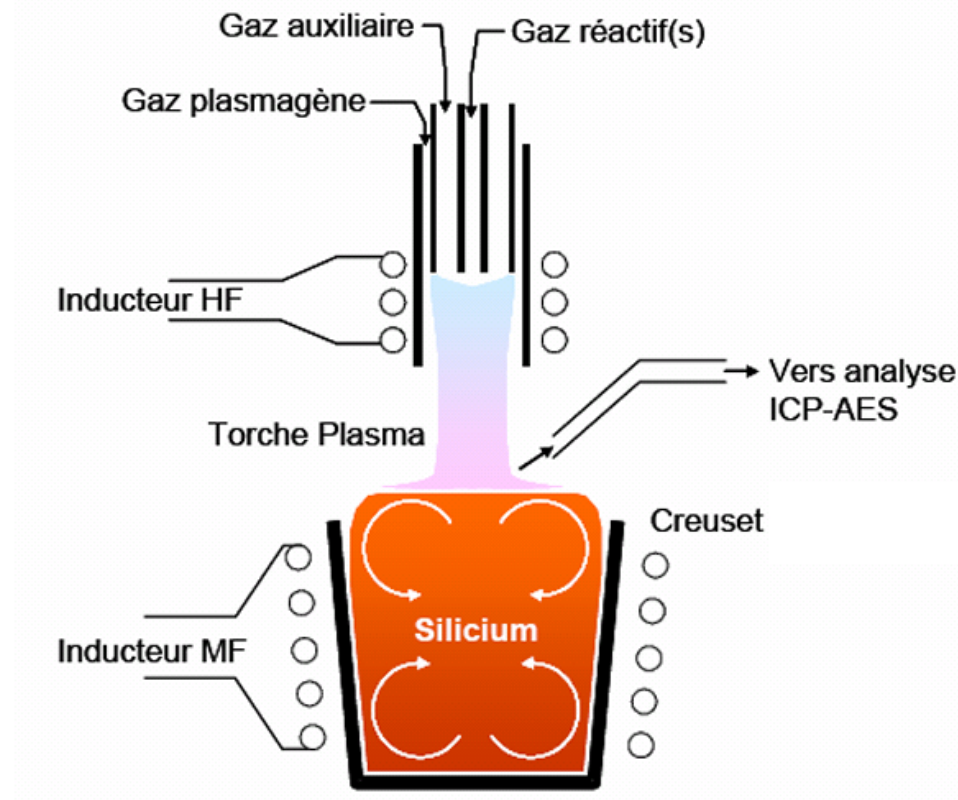


**Figure I-4.** Procédé d'ELKEM [16].

### III.3.3 Purification par plasma

Le principe général du procédé consiste à traiter le silicium liquide par un plasma d'argon dans lequel sont ajoutés différents gaz réactifs,  $O_2$  et  $H_2$ . L'élimination des impuretés s'effectue à l'interface silicium-plasma, les espèces actives générées au sein du plasma vont réagir en surface du bain de silicium liquide et se combiner avec les impuretés pour créer des composés volatils, évacués hors de l'enceinte de traitement [18].

Le renouvellement de la surface du bain et la favorisation de la diffusion des impuretés à l'interface se fait par le procédé de brassage électromagnétique du silicium. *La figure I-5* illustre le dispositif de ce procédé.



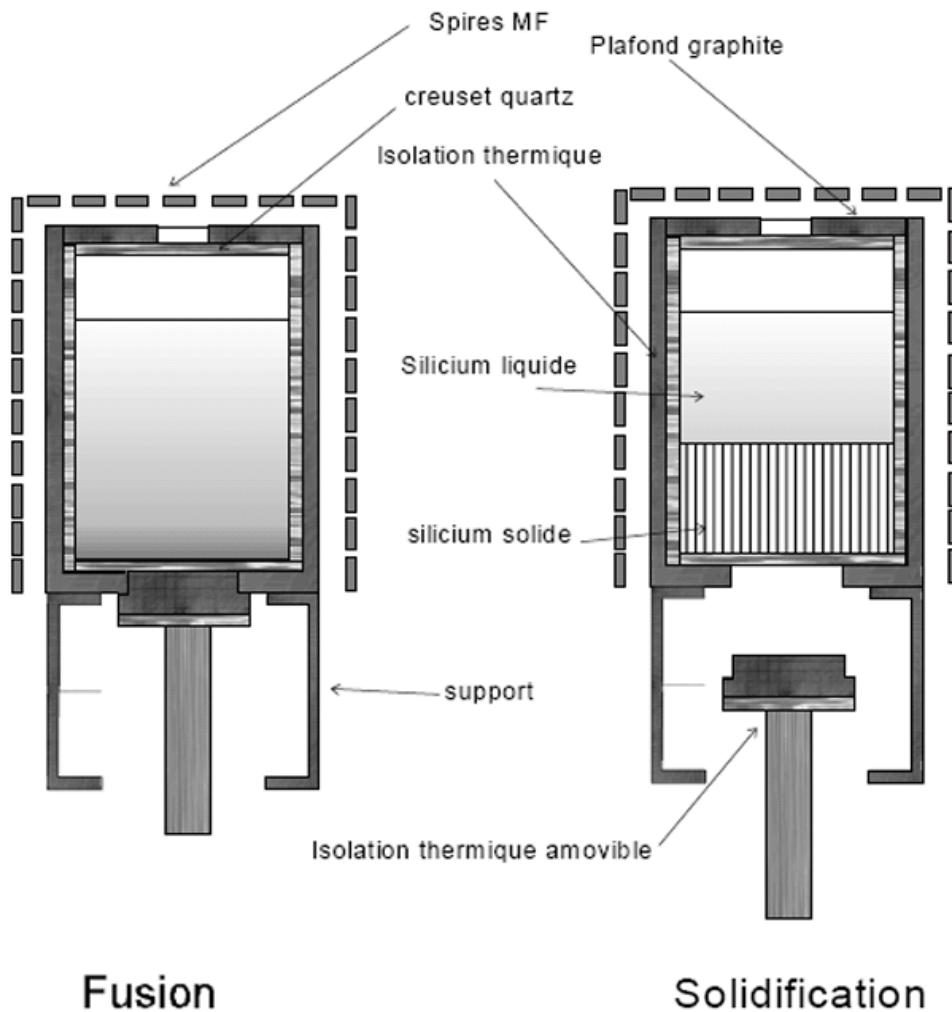
**Figure I-5.** Schéma de principe de la purification par plasma inductif couplé au brassage électromagnétique du silicium [18].

#### IV. Elaboration de lingot de silicium multicristallin

Depuis plusieurs années, le silicium multicristallin a pris son ampleur par rapport au silicium monocristallin [2]. Pour cela PHOTOWATT a développé le POLIX, le procédé de fabrication de silicium multicristallin par solidification directionnelle. La charge de silicium est mise dans un creuset, généralement en silice, ses parois internes sont couvertes par une couche en nitrure de silicium. Le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est un agent de démoulage, il évite le collage de silicium liquide avec le creuset et génère les contraintes dans le silicium [18].

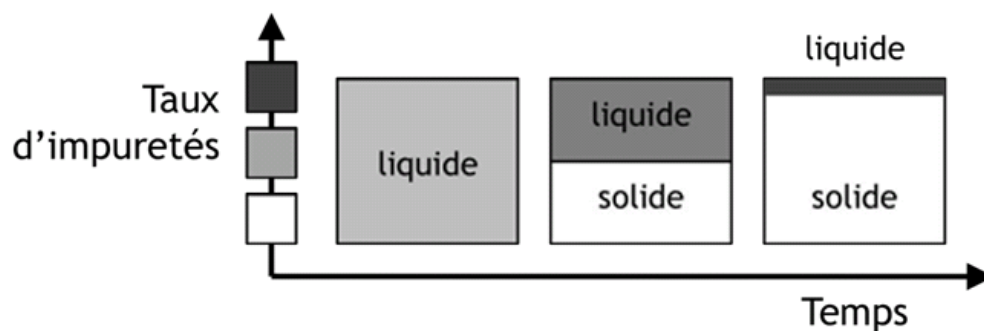
Après la purge du four et l'insertion d'un gaz inerte, la phase de cristallisation, constituée de trois étapes :

- ✓ fusion à 1430 °C ;
- ✓ solidification ;
- ✓ refroidissement.



**Figure I-6.** Procédé POLIX pour la solidification unidirectionnelle du silicium multicristallin [18].

Dans cette phase, le silicium liquide est solidifié d'une manière contrôlée, en descendant le creuset avec une vitesse de 0,2 mm/min. Le procédé de solidification unidirectionnelle se fait par le déplacement de l'interface plane solide/ liquide du bas vers le haut du creuset et permet d'obtenir une structure multi-cristalline à gros grains de section d'environ 1cm<sup>2</sup> avec une ségrégation des impuretés métalliques dans la couche supérieure liquide du lingot [2].



**Figure I-7.** Mécanisme de ségrégation des impuretés lors de la cristallisation [16].



La durée de la fabrication de silicium multicristallin est de 60 h et le poids de lingot obtenu est de 300 à 400 kg. Après la cristallisation la partie supérieure de lingot qui contient les impuretés est enlevée ainsi que les côtés contenant une quantité importante d'oxygène qui a libéré par le creuset [2].

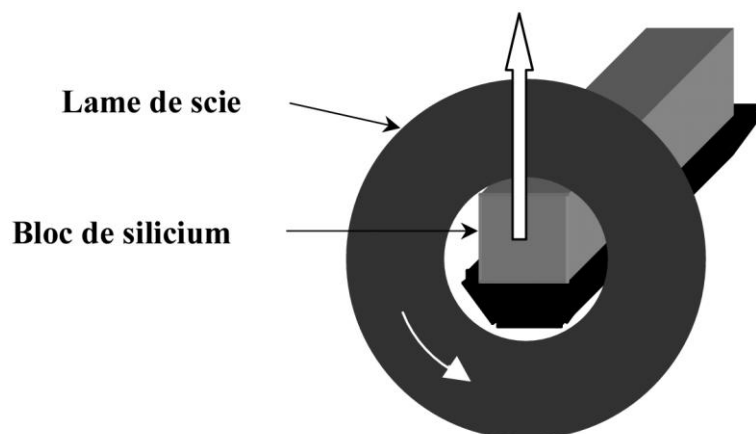
Le lingot obtenu est découpé en briques puis en plaquettes à l'aide d'une scie à fils.

## V. Procédé de sciage

Les lingots de dimension 70 cm×25 cm×25 cm obtenus lors de la production des cellules photovoltaïques sont coupés à l'aide de scies à ruban diamantées. Les bouts de ces briques sont éliminés avec des scies annulaires (ou scies ID pour Inner Diameter). Les quatre faces sont rectifiées et leurs arêtes sont chanfreinées. Ce sont ces briques, de dimensions connues dans les trois directions, qui vont être collées sur des supports pour être découpées en fines plaques (125 x 125 mm ou 101,5 x 101,5 mm). Cette étape de la fabrication est la plus importante et la plus coûteuse [2].

### V.1. Le procédé d'Inner Diameter

Le procédé ID (Inner Diameter) ou sciage annulaire consiste à découper les plaques de silicium avec un rondement faible. La scie est composée d'une lame mince d'acier annulaire enrobée d'abrasif sur la partie intérieure, avec une rotation de la lame qui met sous tension sa rigidité. La lame découpe le bloc de silicium qui est placé au centre avec une faible vitesse [20].



**Figure I-8.** Schéma de principe d'une scie ID [20].

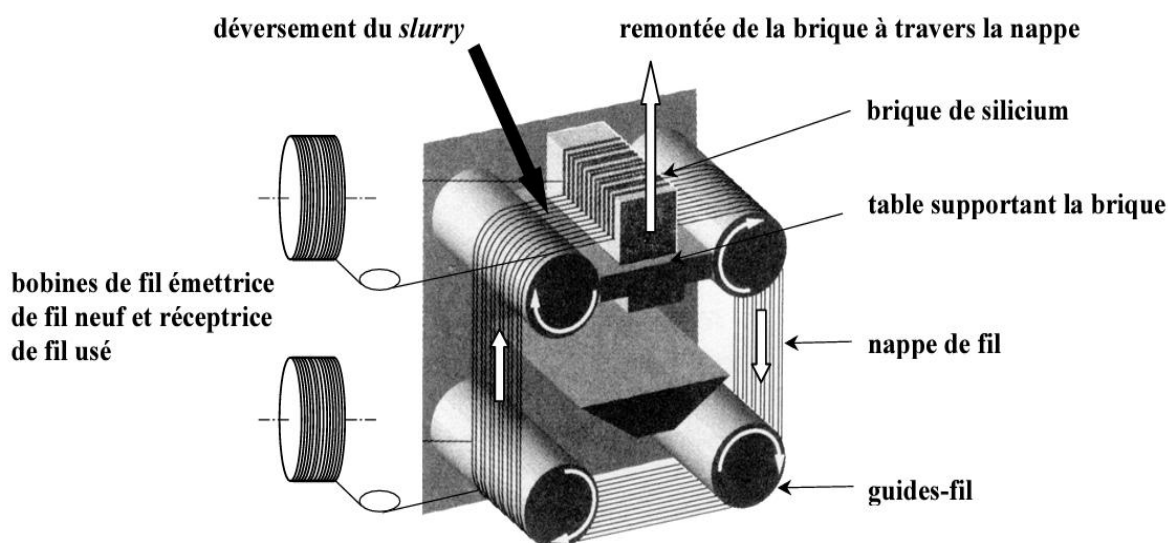
Ce procédé permet d'obtenir des plaques de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur avec un bon état de surface très correct avec moins de problèmes de casse, la facilité du contrôle du processus de la scie d'ID lui donne un léger avantage. En revanche, l'évolution de cette technique reste limitée, notamment en termes de diminution d'épaisseur de plaques et de productivité [2].

## V.2. Le procédé du sciage à fil

Ce procédé permet d'obtenir des milliers de plaquettes en une seule opération, il montre un potentiel pour produire une meilleure finition de surface et des plaquettes plus minces avec un rendement beaucoup plus élevé que les scies d'Inner Diameter [22].

Le principe de cette technique consiste à pénétrer un bloc de silicium à une faible vitesse dans une nappe constituée d'un fil fin d'acier haute résistance et de diamètre de l'ordre de 0,2 mm, cette nappe est tendue entre quatre guides-fil et elle est arrosée avec un fort débit de slurry qui est un mélange d'un lubrifiant (polyéthylène glycoel HS-20) et de grains abrasifs en carbure de silicium [21].

La découpe est réalisée selon le mécanisme représenté dans la figure I-9



**Figure I.9.** Schéma de principe d'une scie à fil [21].

L'utilité de ce régime alternatif est d'une part une optimisation de l'usure du fil, car la longueur de silicium découpée est calculée en fonction de l'usure acceptable du fil et d'autre part une uniformisation de l'épaisseur des plaques.

Le mélange abrasif est alors déversé sur la nappe de fil en abondance avec un débit de l'ordre de 75 kg/min. Les briques sont collés sur la plaque de verre l'une contre l'autre pour former des assemblages d'une longueur acceptable pour le sciage environ de 400 mm, ces assemblages sont descendus alors à une vitesse de 310 mm/min. Après une durée de découpe environ 5h, les assemblages sont remontés puis sortis avec leurs supports, ils nettoient puis décollent de ce support, en fin une séparation pour récupérer les plaques. En suite il faut faire des nombreux traitements nécessaires pour l'obtention des cellules photovoltaïques [2].

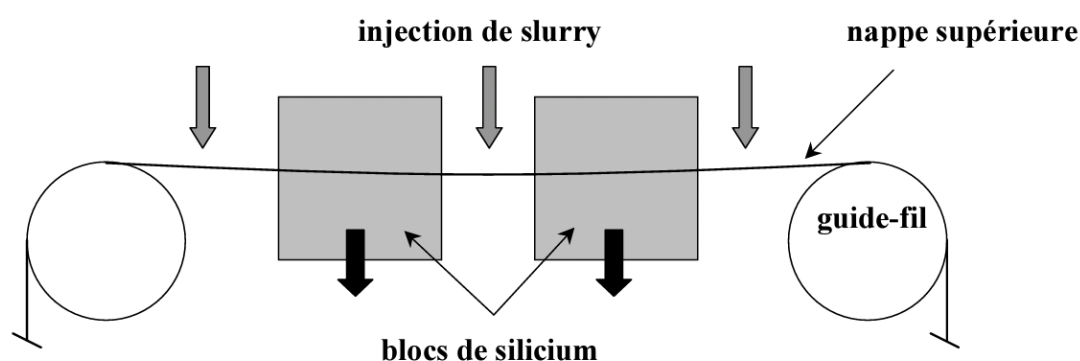
Compte-tenu de la faible épaisseur des tranches à découpées (300  $\mu\text{m}$ ), le principal problème du sciage est la perte de découpe. Afin de minimiser ces pertes, la solution technique retenue est la scie à fil. En effet, la perte de découpe (kerf) typique des scies à fil

est de 200  $\mu\text{m}$  à 240  $\mu\text{m}$ , ce qui représente 55% de perte en moins par rapport aux scies ID (perte de découpe de 310  $\mu\text{m}$  à 350  $\mu\text{m}$ ).

Avec une scie à fil, il faut donc 570  $\mu\text{m}$  de silicium pour produire une tranche de 350  $\mu\text{m}$ . L'étape du sciage représente un élément déterminant dans le coût de la production des cellules photovoltaïques.

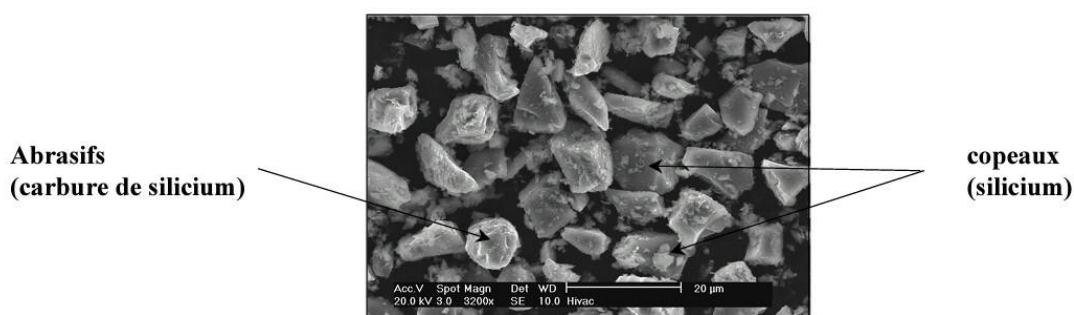
## VI. Le rejet de sciage à fil

Un effluent appelé « slurry » est engendré [6], Lors de la coupe des lingots de silicium en fines plaquettes, un liquide constitué de grains de carbure de silicium SiC d'une taille moyenne d'environ 13  $\mu\text{m}$  et une huile minérale de coupe classique (PEG) doit s'infiltrer correctement dans le trait de scie, en utilisant un fil qui découpe les plaques avec une vitesse de déroulement correcte comme le montre la *figure I-10* [2].



**Figure I-10.** Injection de slurry [2].

Le grain abrasif (SiC) creuse la surface de la plaque de silicium à une profondeur de quelque micromètre. Ce creusement crée des copeaux d'ordre de micro-rayure qui va être emporté par le slurry avec le SiC et les métaux qui sont retirés du fil de scie, cette considération est confirmée par l'observation en microscopie électronique de ce slurry usagé [13].



**Figure I-11.** Les grains de SiC et les copeaux de Si en  $\mu\text{m}$  [2].

L'effluent engendré lors de cette opération est constitué de [11] :

- ✓ Si : 27% en poids (provient de l'ingot) ;
- ✓ SiC : 35% en poids utilisé comme un élément abrasif ;
- ✓ PEG : 31 % (en poids utilisé comme un lubrifiant) ;
- ✓ Débris de métaux : 6% en poids (proviennent du fil de scie) ;
- ✓ 1% en poids de verre de la platine de montage.

Cet effluent est appelé le slurry, il ne doit être ni abandonné, ni brûlé à l'air libre.

## **VII. Impact environnemental**

L'impact environnemental et économique associé aux systèmes photovoltaïques s'appuie en grande partie sur les rejets du slurry générés lors des différentes étapes de sciage et la découpe des lingots.

L'industrie photovoltaïque en Europe a adopté un programme pour la récupération des déchets nommé PV CYCLE. Des efforts ont été déployés pour réduire les déchets corrosifs générés et des recherches ont été effectuées pour innover de nouvelles méthodes pour neutraliser les solutions acides et alcalines, tandis que des efforts en matière de recyclage ont englobé le recyclage d'éléments utilisés en amont [23].

La loi Canadienne sur la protection de l'environnement exige aux ministres fédéraux de l'environnement et de la santé de préparer et de publier une liste des substances d'intérêt prioritaire, identifiant les substances chimiques, les effluents et les déchets qui peuvent être nocifs pour l'environnement ou provoquent un danger pour la santé humaine [24].

Pour les modules en silicium cristallin, les matières toxiques contenues dans le matériau semi-conducteur réel sont inférieures aux niveaux réglementés par l'EPA (Environmental Protection Agency) [24].

### **VII.1. Sur l'environnement**

L'éthylène glycol se disperse surtout dans les eaux de surface et souterraines. Il a un faible potentiel de contribution à la formation d'ozone dans les couches basses de l'atmosphère et un potentiel de réchauffement de la planète négligeable.

### **VII.2. Sur la santé**

Le silicium a un effet néfaste sur les poumons, il peut causer des effets respiratoires chroniques [25].

La silice cristalline (SiO<sub>2</sub>) peut causer des risques respiratoires importants. La silice cristalline irrite la peau et les yeux avec le contact, La silice cristalline peut affecter le système immunitaire, menant aux infections mycobactériennes ou fongique [25].

Le polyéthylène glycol provoque de légers effets sur la reproduction, le développement et la tératogénicité chez les rongeurs exposés par voie orale, bien qu'à des doses plus élevées que celles associées aux effets sur les reins [24].

# **CHAPITRE II**

Description des méthodes  
utilisées

Le rejet se compose de silicium, de carbure de silicium, polyéthylène glycol et les fragments métalliques. Pour la régénération de rejet synthétisé, les éléments métalliques vont être éliminés à l'aide d'une séparation magnétique à voie sèche en proposant un mode opératoire pour la récupération de la poudre du slurry. Ensuite, ce protocole va être appliqué sur le rejet réel, la caractérisation par la diffraction de rayon X (DRX) et le microscope électrique à balayage (MEB) vont être utilisés pour caractériser la poudre obtenue poursuivi par *une simulation sur l'efficacité de cette technique*.

## **I. Préparation du slurry (Préparation mécanique)**

L'atelier de préparation mécanique, au niveau de toute industrie minière, occupe une place prépondérante dans le choix de procédés technologiques et d'équipements spécifiques. Cette préparation peut influencer à n'importe quel niveau de tout procédé, pouvant soit améliorer, soit diminuer le fonctionnement de tel ou tel type d'équipement primordial. Notons, que la préparation mécanique de minerai est un procédé d'enrichissement physique, permettant d'extraire, au vu d'analyses diverses (minéralogique, pétrographique, chimiques et autres), et libérer le ou les minéraux utiles du minerai, en les concentrant dans des tranches granulométriques, favorables à des traitements ultérieurs, en vue d'obtenir soit un concentré, soit un métal ou autre. Cet atelier fait appel à des opérations de concassage, de broyage et de classification directe ou indirecte [26].

### **I.1. Le concassage**

La fragmentation d'un solide s'opère sous l'action d'un champ de contrainte tridimensionnel non homogène généré par des forces en contact. Le concassage est une opération particulière dans l'ensemble des opérations de fragmentation. Il commence à un stade précoce de la réduction dimensionnelle, pour faciliter la manutention, l'homogénéisation et le stockage des matériaux. Le concassage est une opération de réduction du tout-venant extrait de la mine ou de la carrière jusqu'à une dimension de l'ordre de quelques centimètres [27].

#### **II.1.1. Le mode de concassage**

Pour réaliser le concassage, on utilise des appareils de plusieurs types, dans lesquels les procédés vaincraient les forces de cohésion des particules à l'intérieur des morceaux de minerai qui s'effectuent par :

- Ecrasement (compression)
- Trituration
- Choc
- Clivage

### II.1.2. Le degré de concassage

Le processus de concassage est caractérisé par le degré de concassage ou degré de réduction. C'est le rapport des dimensions du minerai avant et après concassage. Ce rapport de réduction est une caractéristique quantitative du processus, indiquant de combien de fois le produit concassé a été réduit [26].

Le degré de concassage est déterminé à l'aide de formules, à savoir :

$$i = \frac{D_{max}}{d_{max}} \qquad i = \frac{D_{moy}}{d_{moy}} \qquad i = \frac{D_{80}}{d_{80}}$$

**D<sub>max</sub>** : la dimension maximale de l'ouverture du concasseur à travers lequel passe le produit initial.

**d<sub>max</sub>** : la dimension maximale de la sortie du concasseur à travers lequel passe le produit concassé.

**D<sub>moy</sub>** : la dimension moyenne de l'ouverture du concasseur à travers lequel passe le produit initial.

**d<sub>moy</sub>** : la dimension moyenne de la sortie du concasseur à travers lequel passe le produit initial.

**D<sub>80</sub>** : la dimension des ouvertures carrées d'un tamis à travers lesquelles passent 80% du produit initial.

**d<sub>80</sub>** : la dimension des ouvertures carrées d'un tamis à travers lesquelles passent 80% du produit concassé.

### II.1.3. Type de concasseurs utilisés

- **Le concasseur à mâchoires**

Dans ces appareils, le matériau est écrasé entre deux mâchoires verticales, l'une mobile et l'autre fixe. Le passage du matériau à travers l'appareil se fait par gravité [26,27].



**Figure II-1.** Concasseur à mâchoire [27].

- **Concasseur giratoire**

Les concasseurs giratoires représentent les appareils les plus répandus dans les diverses étapes de préparation des minerais et des matériaux. Ces appareils sont utilisés dans toutes les applications primaires, mais existent aussi en applications secondaires [26].



**Figure II-2.** Concasseur giratoire [27].

- **Concasseur à percussion**

Le principe général de ce concasseur est simple: un rotor tournant à grande vitesse et portant un certain nombre de pièces de choc (percuteurs) fixes ou articulées lancent le matériau sur des plaques dites de choc ou enclumes ou sur une couche du même matériau [27].





**Figure I-3.** Concasseur à percussion [27].

- **Concasseurs à rotors dentés**

Les Concasseurs à rotors dentés sont des appareils à double (ou triple) rotor munis de divers organes coupants, sont utilisés pour des matériaux tendres ou collants [26].

## **I.2. Le broyage**

Le broyage est une opération consiste à diviser un solide, pour augmenter sa surface spécifique et donc sa réactivité. En minéralurgie, le broyage se fait jusqu'à la maille de libération. La maille de libération d'un minéral est la taille au-dessous de laquelle une particule de minéral est parfaitement libérée, c'est-à-dire constituée uniquement de l'espèce minérale à valoriser. Le broyage des minerais est un procédé industriel dont l'incidence économique est très lourde, aussi bien à cause des investissements réalisés, des frais d'entretien, de la consommation des corps broyant, que de l'énergie électrique consommée [28].

L'objectif du broyage est de réduire les dimensions des particules afin d'atteindre la classe granulométrique ciblée, aussi l'augmentation des surfaces ou même la création de nouvelles surfaces spécifique des particules pour l'adsorption des réactifs chimiques utilisés lors de la séparation.



**Figure II-4.** Broyeur à boulets [27].

### **I.3. Analyse granulométrique**

L'analyse granulométrique permet de déterminer la grosseur et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes classes de grains constituant les échantillons. L'essai de l'analyse granulométrique consiste à classer les différents grains constituant l'échantillon en utilisant une série de tamis, emboîtés les uns sur les autres, dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas. Le minerai étudié est placé en partie supérieure des tamis et les classements des grains s'obtiennent par vibration de la colonne de tamis [27].



**Figure II-5.** La tamiseuse [27].

## **II. Séparation magnétique**

Les méthodes de séparation sont basées sur les propriétés physiques, chimiques des minéraux, la densité et de susceptibilité magnétique, comme dans les procédés industriels.

### **II.1. Principe**

Les techniques de séparation magnétique consistent à soumettre des grains de minerais à des forces magnétiques et mécaniques développées par un séparateur. Suivant leurs propriétés magnétiques, les différentes catégories minéralogiques possèdent des trajectoires caractéristiques de leur nature on obtient des fractions extractibles de composition chimique et minéralogique particulière [29,30].

D'une manière générale, les forces magnétiques s'exercent sur les grains appartenant à cette fraction pour espérer leur extraction.

### **II.2. Les propriétés magnétiques des minéraux**

Les propriétés magnétiques vont guider l'utilisateur sur une des classes d'appareils disponibles :

- ✓ à basse intensité pour les matériaux fortement magnétiques (ferrimagnétiques et ferromagnétiques).
- ✓ à haute intensité ou à haut gradient (en relation étroite avec la granulométrie) pour les matériaux faiblement magnétiques (paramagnétiques).

Dans les cas d'associations minéralogiques complexes, où les deux types de substances coexistent, les séparations à basse et à haute intensité doivent être généralement envisagées [31].

### **II.3. Les propriétés minéralogiques**

Suivant la minéralogie ou la texture il est souvent nécessaire de connaître avec une bonne précision la valeur des susceptibilités magnétiques des minéraux à traiter ou des grains mixtes. Cette connaissance, tout en donnant des indications sur l'appareil à utiliser, peut également renseigner sur la qualité du produit fini (teneur et récupération). En effet, deux espèces minérales n'ayant pas un écart de susceptibilité magnétique suffisant ne pourront être séparées. Il en est de même pour des grains mixtes (magnétite-quartz par exemple) qui peuvent se retrouver suivant leurs tailles dans la fraction magnétique ou non magnétique, quelles que soient les conditions de séparation. Vouloir éliminer de tels éléments pour augmenter la teneur du concentré entraîne également une baisse de la récupération de métal par perte de particules fines. Le choix de la méthode ou de l'appareillage peut également être guidé par les objectifs à atteindre : qualité du concentré ou taux de récupération [31].

## **II.4 Les propriétés granulométriques**

Le critère granulométrique détermine le mode de traitement (sec ou humide), mais également le type d'appareils. En règle générale, les produits grossiers se traitent en voie sèche et les produits fins (à partir de 1 mm) en voie humide. Le traitement en voie humide est plus sélectif, du fait d'absence des forces inter-particulaires, et a une capacité plus importante puisqu'il n'y a plus la nécessité de travailler en couche mince. Mais, dans certains cas, le traitement en voie sèche peut être rendu indispensable pour des raisons techniques (impossibilité de mouiller le produit, manque d'eau) ou économique (séchage) [31].

## **II.5 Les types d'appareils de la séparation magnétique**

On distingue quatre types d'appareils selon leur fonctionnement : en basse intensité ou en haute intensité ou par voie humide ou sèche.

### **II.5.1 Séparateur magnétique à basse intensité**

Les appareils de ce type fonctionnent à un champ magnétique ouvert, c'est à dire dans un milieu perméable, l'eau ou l'air. Ces appareils sont destinés à résoudre des problèmes de purification ou de concentration [32]. Dans ce cas, les champs magnétiques sont moins profonds et les lignes de flux plus concentrées, pour une disposition de pôles identiques. Mais une certaine gamme de ces séparateurs à un champ magnétique profond, elle est particulièrement destinée à résoudre des problèmes de protection ou de récupération. Il fait appel à des champs magnétiques faibles (800 à 1500 Gauss) [30].

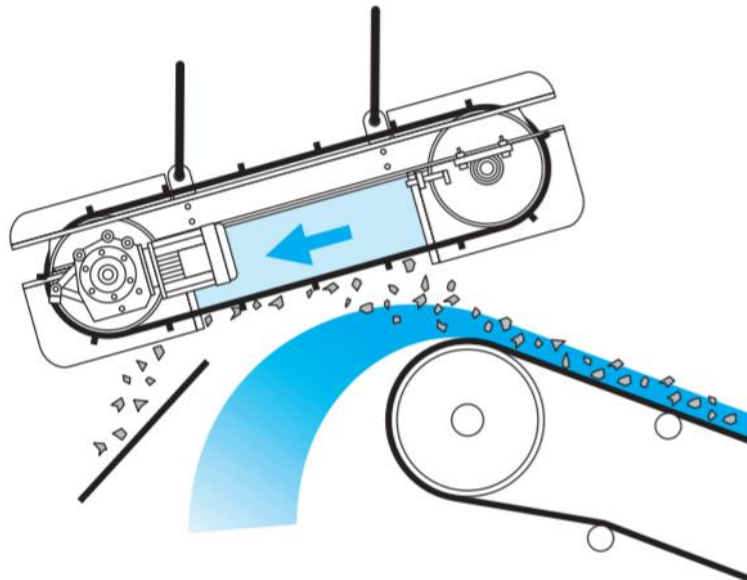
Cette gamme de séparateurs, de structure simple et de fonctionnement sont peu onéreux (dépendance énergétique faible), est conçue pour des applications en voie sèche ou en voie humide.

#### **a. Séparateur à voie Sèche**

Le régime de ces machines est automatique, afin de séparer les éléments métalliques contenus dans les rejets, les sables de fonderie, ou bien pour enrichir les minerais ferromagnétiques [29]. Le séparateur peut être constitué d'aimants permanents ou d'électroaimants, ils sont en trois classes.

- **Séparateur suspendu**

Cette technique est très efficace pour éliminer les éléments ferreux indésirables. Ce séparateur peut se placer dans une position longitudinale ou transversale [32].



**Figure II-6.** Séparateur suspendu [33].

### **b. Séparateur a voie Humide**

Ce type d'appareil est utilisé lorsque la séparation à voie sèche devient inutile car la granulométrie des particules devient très fine. Il est utilisé afin d'enrichir les minerais de fer à base de magnétite ou pyrrhotine, purifier et récupérer les produits à base de magnétite ou du Ferro-silicium [32]. Les trois principales forces mises en œuvre sont la force d'attraction magnétique, la force d'entraînement fluide et la force centrifuge. Le séparateur est constitué d'un tambour en acier inoxydable tourne avec une vitesse faible autour d'un assemblage magnétique, recouvert d'un revêtement anti-usure en caoutchouc. Le champ magnétique de cette machine est profond et à des pôles alternés longitudinaux permettent d'obtenir des concentrations élevées [33]. Il y'a trois principaux types :

- ✓ **Séparateur à courant parallèle**
- ✓ **Séparateur à contre-courant**
- ✓ **Séparateur à contre-rotation**

### **II.5.2 Séparateur magnétique à haute intensité**

Ces séparateurs sont lourds et ont un encombrement maximal. La taille du circuit est disproportionnée par rapport à l'espace disponible pour la séparation. L'alimentation des séparateurs ne doit pas comporter un trop fort pourcentage de particules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques [33]. En effet ces circuits ne permettent pas de les éliminer complètement, et leur présence risque de colmater l'appareil.

Le dispositif générateur du séparateur magnétique à haut intensité est soit un électroaimant ou circuit magnétique conventionnel, qui est composé par un ou deux bobines résistifs entourant un noyau de fer doux, soit un aimant permanent à fort énergie spécifique et à grande résistance à la démagnétisation [32]. Il fait appel à des champs magnétiques forts pouvant atteindre 20.000 à 22.000 Gauss [30]. On distingue :

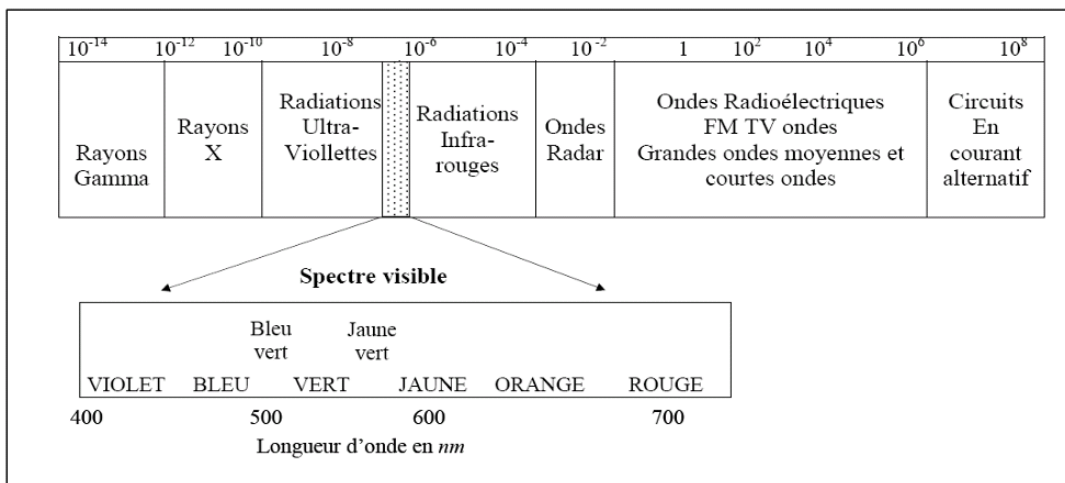
- ✓ Séparateur à voie Sèche
- ✓ Séparateur à déviation
- ✓ Humide

### III. Diffraction des rayons X

La diffraction aux rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verre..) des produits cristallisés [34].

#### III.1. Nature des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde  $\lambda$  est comprise entre  $10^{-11}$  et  $10^{-9}$  m, soit entre 0,1 et 10 Å.

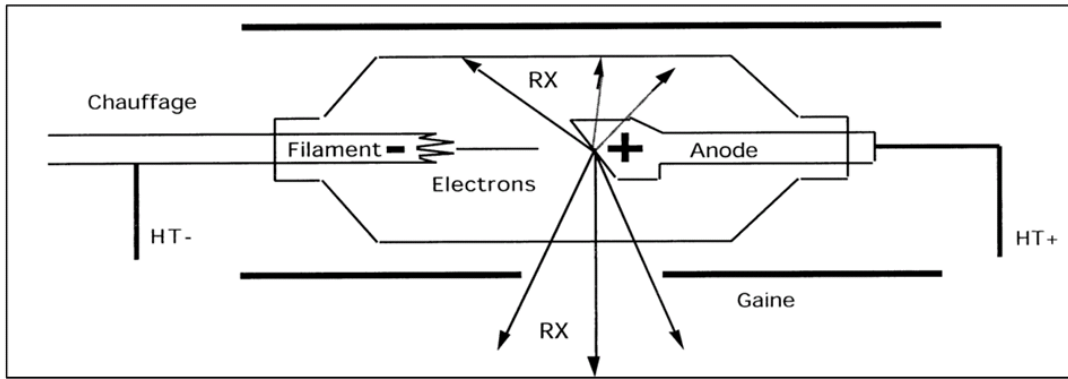


**Figure II-7.** Les Rayon X dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques [35].

#### III.2. Production des rayons

La source actuelle des rayons X est appelée le tube de Coolidge, c'est un tube à vide poussé comportant deux électrodes :

- ✓ Une cathode émettrice d'électrons qui est un filament de tungstène chauffé par effet thermoïonique.
- ✓ Une anticathode représentant la cible métallique qui est portée, dans les tubes ordinaires, à un potentiel positif de l'ordre de 10 à 50 Kv.

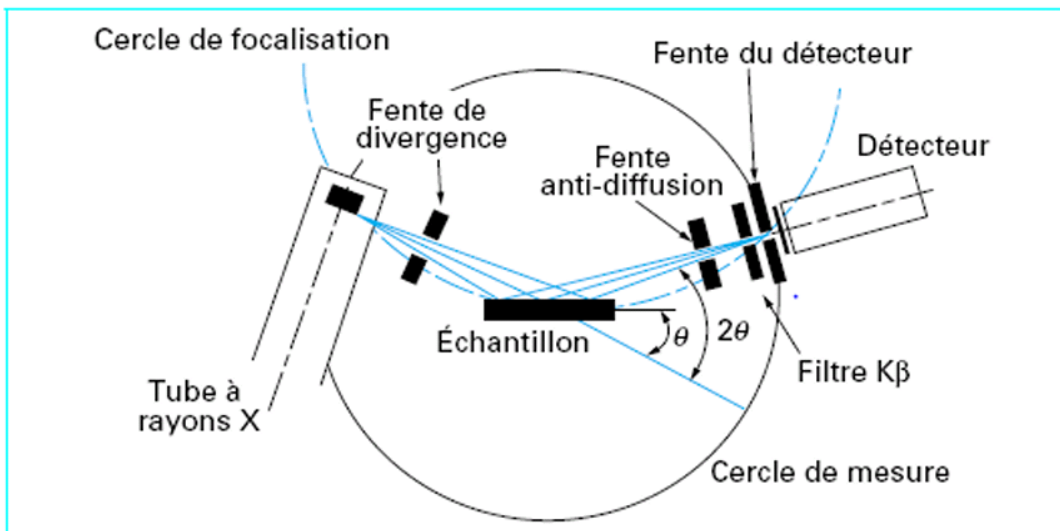


**Figure II-8.** Schéma d'un tube à rayons X [35].

La haute tension (THT) accélère les électrons du filament pour bombarder la cible et produire les rayons X. cette dernière doit être refroidie, car la plus grande partie de l'énergie cinétique des électrons est transformée en chaleur. Moins de 1% de cette énergie est transformée en rayons X. La distribution spectrale d'un tube à rayons X est composée d'un rayonnement continu (rayonnement de freinage) et de radiations caractéristiques du matériau composant la cible. Le tube est muni d'une fenêtre en béryllium pour absorber les rayonnements visibles [35].

### III.3. Mode de fonctionnement

Un diffractomètre conventionnel est composé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon [36].



**Figure II-9.** Schéma d'un diffractomètre [36].

Le faisceau divergent, issu du tube à rayons X, est focalisé par l'échantillon s'il existe des plans inter-réticulaires d'espacement correspondant à l'angle  $\theta$  formé par le faisceau incident et l'échantillon. Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation [34].



#### IV. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'une substance solide ou poudre. Il occupe une place privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux qui permet de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles [38].



Figure II-10. L'ensemble du Microscope Electronique à Balayage [38].

##### IV.1. Principe

C'est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Ses particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface. L'intensité des émissions varie d'un point à un autre de l'échantillon et apporte des informations localisées. Le MEB, associé à tous ses périphériques, permet de recueillir des informations à caractères :

- ✓ **Cristallographiques:** identification de la structure cristalline ;
- ✓ **Structurale:** étude de l'organisation de la structure atomique ;
- ✓ **Morphologique:** taille et forme de poudre ultrafine, présence d'hétérogénéités ou d'inclusions.



Pour les échantillons peu conducteurs comme les polymères, les électrons s'accumulent sur la surface et ne sont pas évacués. Pour cela, on travaille sur le MEB avec un vide partiel c'est-à-dire à une pression de 2 MPa au lieu de  $10^{-4}$  dans les conditions normales [40].

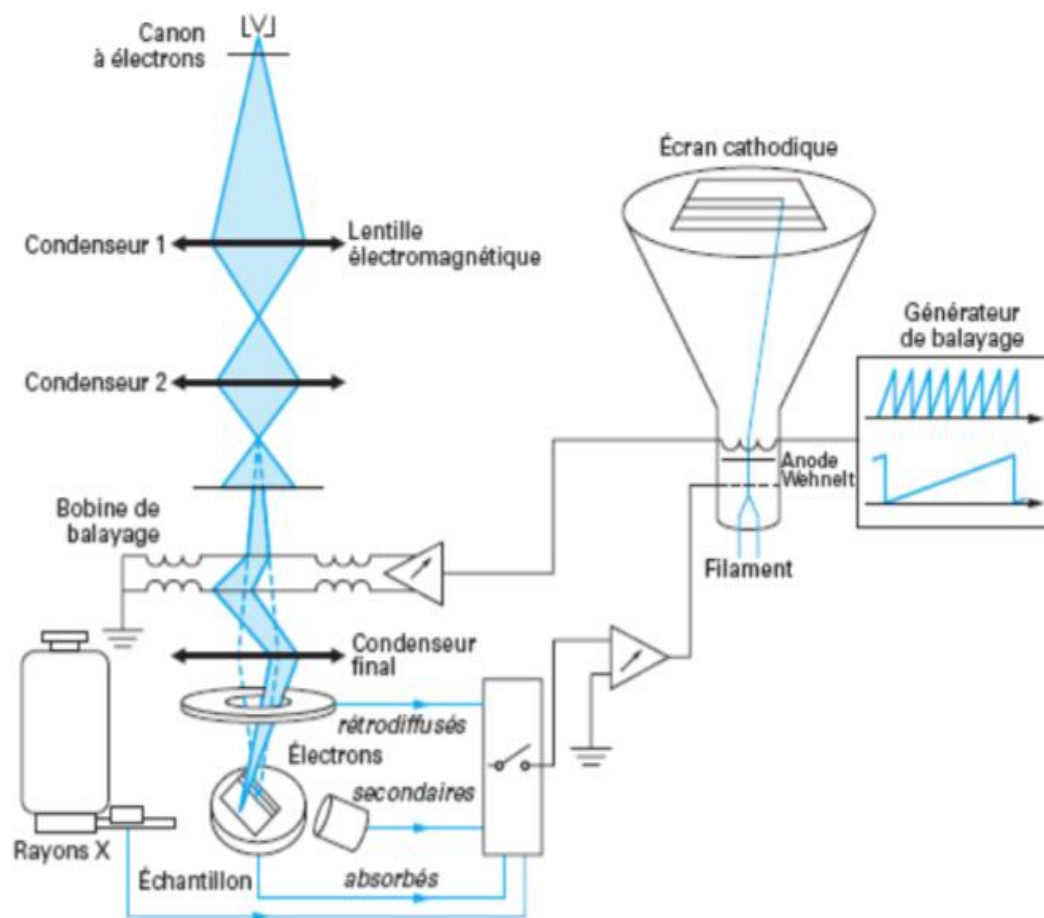


Figure II-11. Schéma de fonctionnement [38].

#### IV.2. Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon

Lorsqu'un faisceau d'électron tombe dans le vide, sur l'objet, les particules incidentes peuvent être soit absorbées, soit transmises, soit modifiées de façons diverses [37].

### ✓ **Emissions des électrons rétrodiffusés**

Ils sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm).

Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste en fonction du relief) ou une image de composition (contraste en fonction de numéro atomique) [34].

### ✓ **Emissions des électrons secondaires**

L'intensité d'émission de ces électrons dépend de la topographie de la surface (effet de pointe, d'arête.) du potentiel local et du numéro atomique. Ces électrons ne proviennent que de la zone superficielle (quelques nanomètres). Ils permettent de former une image complète et non sélective de tel ou tel constituant [34,37].

### ✓ **Émission des rayons X et des électrons Auger**

Un électron des couches moyennes est chassé de son niveau pour occuper un niveau plus élevé. Sa désexcitation se fait avec émission soit d'une fluorescence de rayons X [34]. Soit d'électrons Auger arrachés à la couche superficielle. La production des rayons X est dans ce cas plus probable dans le cas d'éléments lourds et celle d'électrons Auger dans le cas contraire. Ces deux types de radiations sont des atomes qui les produisent [37].

### ✓ **Cathodoluminescence**

Lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie important (10 kV à 20 kV) bombarde la surface de certains matériaux, une radiation lumineuse est émise dans le visible et le proche visible, et peut être due au réseau cristallin lui-même (lumière intrinsèque) ou aux impuretés contenues dans ce réseau (lumière extrinsèque), comme (Mn, Cu). Elle se caractérise par sa couleur et/ou par l'intensité lumineuse des différentes longueurs d'onde qui la composent (spectre lumineux). Elle dépend notamment des concentrations en éléments traces et de leur environnement électronique dans le cristal et permet aussi de distinguer des minéraux dont les propriétés optiques sont très proches [38].

# **CHAPITRE III**

## Partie Expérimentale

Dans ce chapitre, la méthode de préparation du slurry synthétisé et son traitement est décrite en deux parties : la première partie est consacrée à la préparation mécanique des constituants du slurry synthétisé poursuivi par le lavage chimique et la récupération de la poudre à partir du slurry synthétisé et réel. La seconde partie est consacrée à la description de la méthode de séparation adoptée dans ce travail avec une évaluation d'efficacité de cette technique pour cette opération.

Au préalable, une présentation de Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energie (CRTSE), commençant par une description de la station physico-chimique d'El Harrach.

## **I. Présentation du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energie (CRTSE)**

Le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) est une entité de le DGRSDT (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement technologique) sous tutelle du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Selon le Décret exécutif n°12-316 du 3 Chaoual 1433 correspondant au 21 août 2012 portant sur la Création du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique, le CRTSE est chargé d'élaborer les procédés métallurgiques pour valoriser l'ensemble des segments de traitement de minerais de base à la technologie des semi-conducteurs (en particulier le silicium) et de développer les techniques de croissance cristalline de ces matériaux.

Le CRTSE est chargé également de :

- Maîtriser les procédés technologiques des dispositifs à base de semi-conducteurs pour la filière "silicium massif" et la filière émergente "couches minces";
- Développer les technologies industrielles associées aux procédés sur les matériaux et les dispositifs de conversion énergétique ;
- Développer des dispositifs à haut rendement de conversion.

### **I.1. CCPM03**

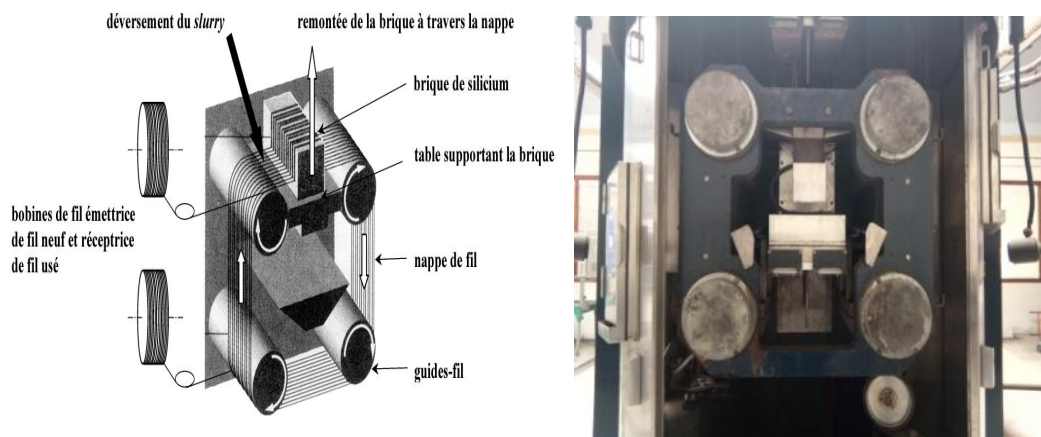
La division Croissance Cristalline des Semi-conducteurs et Procédés Métallurgiques (CCPM) renferme quatre projets regroupant un savoir-faire allant de la géologie au traitement des déchets des processus photovoltaïques, en passant par le traitement et l'enrichissement de la matière première et la croissance cristalline du silicium. Elle regroupe quatre équipes pluridisciplinaires, qui interagissent et travaillent ensemble à capitaliser et développer un savoir dédié à la fondation de la technologie de la croissance cristalline pour des industries aussi diverses que le photovoltaïque et l'électronique au silicium.

D'une manière générale, les chercheurs de cette division travaillent pour tenter d'obtenir localement des matériaux toujours mieux élaborés, aux propriétés les plus performantes pour la construction des panneaux solaires. Le procédé de croissance cristalline pour obtenir ces produits, est parfaitement maîtrisé. L'unité, moyennant un

regroupement de ces activités dans un lieu plus adapté et des équipements de haute technologique en cours d'acquisition, est au seuil d'une étape importante de son évolution.

## I.2. L'atelier d'élaboration du silicium

La station d'El Harrach est une unité consacrée au découpage des briques de silicium pour obtenir des plaques fines minces qui sont la base des cellules photovoltaïques grâce à une scie à fil en acier recouvert de nickel. La figure III-1 illustre le principe du procédé, montrant les quatre guide-fils supportants la nappe, les bobines émettrices et réceptrices de fil, et une brique de silicium traversant cette nappe.



**Figure III-1.** Schéma de principe d'une scie à fil

Le découpage des lingots de silicium nécessite l'arrosage de la nappe du fil à l'aide d'un mélange de densité entre  $1,59-1,62 \text{ kg/m}^3$  constitué de 150 L d'un fluide de coupe appelé HS20 et 150 kg de carbure de silicium « le grade F600 utilisé correspond à une taille moyenne de particules d'environ  $13 \mu\text{m}$  ». Au cours de découpage, les grains abrasifs carbure de silicium (SiC) sont emprisonnés entre le fil et le bloc de silicium. Ils enlèvent ainsi des fragments de matières par divers mécanismes, fragments évacués ensuite par slurry. Par conséquent, plus de 30% du matériau de silicium est perdue pendant le sciage. Avec une scie à fil, il faut donc  $570 \mu\text{m}$  de silicium pour produire une tranche de  $350 \mu\text{m}$ .

Cette technologie présente des inconvénients et des avantages, l'un des avantages serait de rendre possible le recyclage du slurry par une moindre contamination des fragments de métaux. Ce constat fait donc du recyclage du slurry un axe majeur d'adoption par l'industrie de cette nouvelle technologie, c'est pourquoi le centre CRTSE et le groupe CCPM 03 ont proposé cette étude.

## II. Présentation les éléments et le rejet élaboré par la station

Le rejet utilisé appelé « slurry », il contient :

- polyéthylène glycol (SH20);
- élément abrasif : SiC (F600).
- silicium perdu lors du sciage ;

- Des fragments métalliques comme l'aluminium, le fer, le nickel, le cuivre, zinc ....

## II.1 Le polyéthylène glycol (SH 20)

Le PEG est un liquide incolore, inodore et relativement peu volatil. Il a une faible pression de vapeur et complètement miscible avec l'eau. Il sert au refroidissement lors du découpage du cristal pour éviter l'usure et la cassure prématuré. Le SH 20 apporte une durée de vie beaucoup plus grande pour l'outil de coupe. Mais, ce dernier constitue un problème majeure de notre travail, parce qu'il doit être mélangé avant leur utilisation avec le carbure de silicium pour faciliter le découpage des lingots de silicium. Au cours de leur utilisation, le SH 20 charge progressivement en particules métalliques proviennent de l'usure du fil de découpage, en débris de silicium et doit être rechargé périodiquement. Ces composés solides en suspension, responsables de la turbidité et de la coloration du SH20, différent de par leur nature « organique ou minérale » et de par leurs caractéristiques, en particulier la densité et la granulométrie. L'élimination quasi-totale des matières solides en suspension implique :

- **Traitement physique** : Une technique de séparation des matières solides du liquide qui les renferme sous l'influence des forces de gravité « décantation par centrifugation » ;
- **Traitement chimique** : Un traitement par des solvants organiques.

*Le PEG utilisé dans notre travail est fourni par le CRTSE à travers leurs fournisseurs*

## II.2. Le carbure de silicium SiC

Le carbure de silicium est forgé à haute température dans le four électrique à résistance en adoptant le coke de pétrole et la silice de qualité comme matières premières et en ajoutant le sel comme additif. Il a une conductivité thermique élevée, un faible coefficient de dilatation thermique, est un choc thermique et résistant à l'abrasion et a une résistance à des températures élevées. Le carbure de silicium est un matériel efficace dans de nombreuses applications différentes.

La poudre de carbure de silicium est idéale dans le but de couper le silicium monocristallin, multi-cristallin et le quartz. Il est également utilisé par les industries de semi-conducteurs et d'énergie solaire photovoltaïque pour diverses applications pratiques.

*Le SiC utilisé dans notre travail est fourni par le CRTSE à travers leurs fournisseurs*

## II.3. Le silicium Si

D'abord, un morceau de lingot obtenu lors de la découpe a été récupérée du CRTSE, ce dernier a été lavé, broyé, tamisé.

### II.3.1. Le lavage

Nous avons lavé le morceau de silicium obtenu à partir de CRTSE par l'eau distillée chaude afin d'enlever l'huile et la résine qui a été utilisée pour fixer la brique de silicium sur la table support du coupe.



**Figure III-2.** Le morceau de silicium avant le lavage.

### **II.3.2. Le concassage**

Le concassage a pour but principal de réduire les dimensions des grains de l'échantillon prélevé afin d'obtenir des particules qui nous permettent d'effectuer les différentes analyses possibles.

L'opération de concassage a été effectuée au niveau de laboratoire de génie minier à l'aide d'un concasseur primaire à mâchoire qui nous a permis de réduire les morceaux de silicium de taille environ à 10 cm jusqu'à 25 mm.



**Figure III-3.** Le concasseur primaire.

Ensuite, un deuxième stade de concassage par un concasseur à mâchoire a été effectué pour réduire la taille des particules inférieures à 5 mm de diamètre.



**Figure III-4.** Le concassage secondaire du morceau de silicium

### **II.3.3. Le broyage**

Cette étape consiste à réduire encore la grosseur des grains jusqu'à une certaine granulométrie afin de pouvoir créer le slurry synthétisé puis effectuer les essais de séparation magnétique qui exigent une certaine granulométrie.

Dans le but d'atteindre la grosseur souhaitée, le broyage a été effectué pendant 30 min à l'aide d'un broyeur à boulets du laboratoire de génie minier de l'Ecole Nationale Polytechnique qui est illustré dans *la figure III-5*. Ce dernier a permis d'avoir des granulométries de diamètre inférieur à 40  $\mu\text{m}$ .



**Figure III-5.** Broyeur à boulets.



## II.4. Les fragments de métaux

Nous avons obtenu le fer à partir d'une société national qui vend les produits du laboratoire (ALDIDAC), notre produit est de 98% de pureté et sa granulométrie supérieure à 500  $\mu\text{m}$ . 50g de fragments métalliques ont été broyés avec un broyeur mortier pour réduire la taille des fragments jusqu'à une granulométrie très fine.



**Figure III-6.** Broyeur Mortier.

## III. Préparation du slurry synthétisé

Pour déterminer le pourcentage des constituant du slurry, une étude a été réalisée par Wang qui constaté à l'aide de la centrifugation que le slurry prétraité est composé de:

- ✓ 27% en poids de fines particules de Si ;
- ✓ 35% en poids de particules abrasives de SiC ;
- ✓ 31% en poids d'huile lubrifiante (polyéthylène glycol) ;
- ✓ 7% en poids d'impuretés métalliques provenant du fil de coupe.

Pour la préparation du slurry, cette répartition des constituants a été adoptée, mais en amont, une préparation de ces éléments a été réalisée comme suit :

### III.1. L'analyse granulométrique

L'analyse granulométrique permet de déterminer la grosseur et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains appelées fractions granulométriques constituant les échantillons. Ces fractions sont constituées de particules dont la grosseur couvre un intervalle relativement restreint et diminue d'une fraction à l'autre. Il existe plusieurs méthodes d'analyse granulométrique.

Parmi ces méthodes, la méthode de tamisage éventuellement utilisée dans notre présente étude permettra la récupération des échantillons séparés en fonction de la taille des particules. Cette analyse a été effectuée grâce à la tamiseuse électrique de type Retsch-AS200 (Figure III-7), en utilisant des tamis emboîtés les uns sur les autres dont les dimensions des ouvertures décroissent du haut vers le bas, ensuite le classement des grains s'obtient par une combinaison des mouvements vibratoires horizontaux et des secousses verticales de cette tamiseuse.

Cette analyse a été utilisée pour le Si et les fragments de métaux pour déterminer leurs tailles accompagnées par leurs pourcentages en poids, les résultats sont représentés dans le *tableau III-1*.



**Figure III-7.** Tamiseuse électrique.

**Tableau III-1.** Résultat de l'analyse granulométrique

Le minerai	Le silicium			Le fer		
	40>M	40<M<80	M>80	40>M	40<M<80	M>80
La granulométrique (μm)						
% en poids	4,65	64,07	31,28	54,85	25,77	19,38

Le mélange a été préparé avec les concentrations déjà citée avec la granulométrie citée dans le tableau III-1, ce mélange a été fractionné en 5 (Mi).

### III.2. Préparation des mélanges Slurry/solvant

Des échantillons slurry/solvant ont été préparés pour étudier le comportement du slurry vis-à-vis du solvant, le *tableau III-2* représente chaque mélange avec la quantité du solvant utilisée.

**Tableau III-2.** Composition des différentes concentrations

Solution	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>5</sub>
Solvant	Eau	Acétone	Acétone	Acétone	Acétone usée
L/S % en poids	1/1	1/0,5	1/1	1/1,5	1/1

Ces mélanges ont été agités à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 30 min, 1 h, 1,5 h et 2 h à la température ambiante, selon le dispositif illustré dans la *figure III-8*. Toutefois, la mesure du pH de chaque mélange après chaque durée d'agitation a été réalisée.

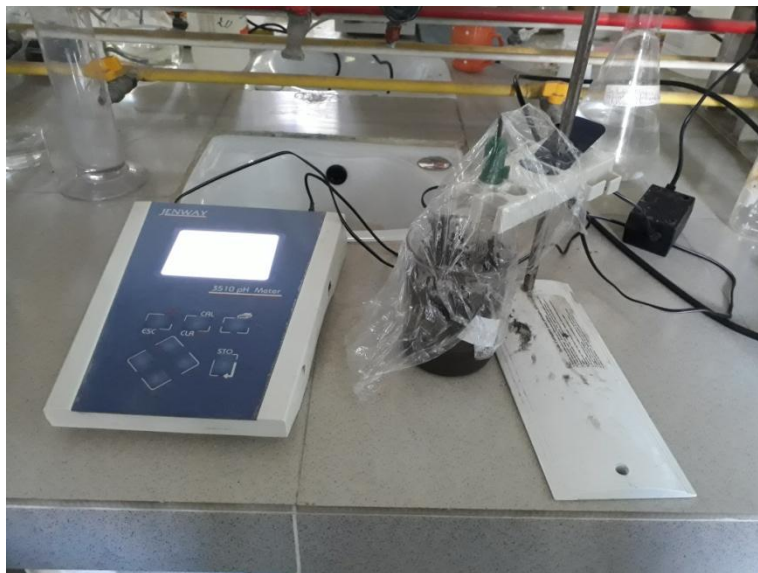
Pour étudier le comportement du PEG vis-à-vis le solvant à une température ambiante, ces mélanges ont été laissés pendant 7 jours, une mesure de pH a été réalisée pendant chaque 24 h sous une température ambiante.



**Figure III-8.** Agitation du mélange slurry/solvant.

Après une semaine du contact slurry/solvant, la phase solide a été séparée de la phase liquide à l'aide d'une pipette.

Pour étudier la solubilité du PEG vis-à-vis du solvant, la phase liquide prélevée du mélange solvant/slurry à 1/1 de concentration a été mélangée une autre fois avec le slurry synthétisé à 1/1 de concentration en poids soumis à une agitation pendant ½ h, 1h, 1,5h et 2h sous une température ambiante. Une mesure de pH a été réalisée après chaque opération. Ensuite, le mélange a été laissé pendant 7 jours et une mesure de pH a été effectuée après chaque 24h.



**Figure III-9.** Le PH mètre.

### **III.3. Séparation de la phase liquide à celle de phase solide**

Au 7<sup>me</sup> jour de contact, la phase liquide a été séparée de la phase solide à l'aide d'une pipette, la phase solide a été séchée dans un four pendant 30 min à des températures suivantes :

- A 70°C : la phase solide qui était en contact avec de l'acétone
- A 100°C : la phase solide qui était en contact avec de l'eau distillée

Après le séchage la phase solide, la poudre obtenue a été pesée

### **III.4. Caractérisation de la poudre obtenue**

La poudre obtenue a subi une séparation magnétique. Après la séparation, une analyse par le diffractomètre aux rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées.

Pour récapituler le mode opératoire, un plan de travail a été réalisé et schématisé dans la *figure III-10*

## IV. Plan de travail

Le plan de travail adopté dans ce projet est schématisé sans la figure III-10

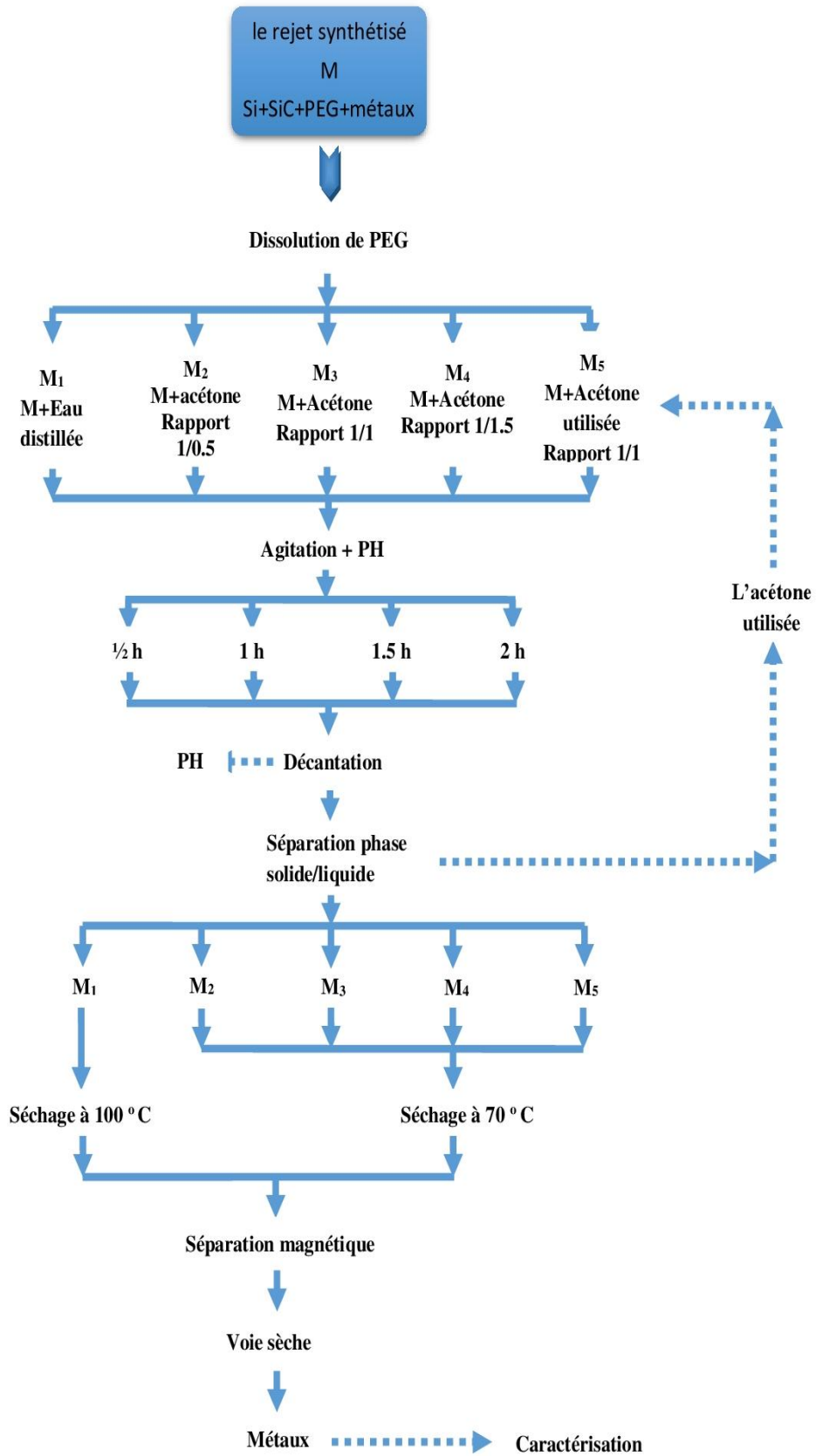


Figure III-10. Plan de travail.



## V. Le slurry réel

Le slurry réel a été récupéré du CRTSE, il a été mélangé avec l'acétone de 1/1 en poids, ce mélange a subi une agitation pendant 1h, ensuite il a été laissé décanté pendant 7 jours dans des conditions opératoires ambiantes, une mesure de PH a été réalisé après 1h d'agitation ensuite chaque 24 h pendant 7 jours dans la période de décantation. La phase liquide a été séparée de la phase solide à l'aide d'une pipette, ensuite la phase solide obtenue a été séchée dans une étuve à 70°C pendant 30 min pour obtenir une poudre. Cette dernière a subi une séparation magnétique poursuivie par une analyse par le diffractomètre aux rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

*Notons bien que ce protocole a été réalisé à partir les résultats des essais réalisés sur le rejet synthétisé*

## VI. La séparation magnétique



**Figure III-11.** Le séparateur magnétique a voie sèche.

Les essais de séparation magnétique ont été réalisés par un séparateur à circuit conventionnel (électroaimant) dont l'intensité du champ est réglable de 0 à 14A.

Sous un champ magnétique intense créer par les électroaimants, dont l'alimentation est faite à l'aide d'un alimentateur vibrant horizontal. Les particules ayant une successibilité magnétique adhèrent au rotor sous l'influence de la force magnétique et sont portées par la rotation dans une zone de champ magnétique forts et sont déversées dans la fraction magnétique (le fer), et les autres particules diamagnétiques, c'est à dire la fraction non magnétique (le silicium et le carbure de silicium), sont déversés dans le côté opposé.

La variation de l'intensité et la granulométrie influent sur la séparation magnétique, puisque la quantité de la poudre qui est tractée par la poulie magnétique est supérieure à la

quantité des éléments magnétiques. Alors la poudre de la fraction magnétique est placée ensuite dans l'alimentateur, cette opération est refaite plusieurs fois, à chaque fois la masse de la fraction magnétique diminue jusqu'à une masse fixe qui ne change pas. *A partir de ces résultats une simulation a été réalisée pour calculer l'efficacité de cette opération dans l'élimination des fragments de métaux*

Après avoir obtenu la partie magnétique et la partie non magnétique, les deux poudres ont été caractérisées par la DRX et le MEB.

# **CHAPITRE IV**

## Résultats et Discussions



Dans ce chapitre nous allons discuter l'effet d'agitation et du solvant sur la séparation du PEG ainsi l'efficacité de la séparation magnétique à voie sèche sur l'élimination des fragments de métaux du slurry synthétisé et réel.

## **I. Préparation du slurry (slurry synthétisé)**

### **I.1. Préparation mécanique du Si**

Après avoir récupérés les chutes de lingots découpés, un morceau a été lavé avec de l'eau distillée chaude pour enlever les impuretés entassées comme l'huile et la résine. Ensuite, il a été séché à l'air libre.



**Figure IV-1.** Le morceau de silicium avant et après lavage.

#### **a) Le concassage**

Après avoir nettoyé le morceau de lingot récupéré, ce dernier a été concassé à l'aide concasseur primaire qui nous a permis d'obtenir un produit concassé de taille 25 mm. La *figure IV-2* montre les morceaux obtenus après le concassage primaire.



**Figure IV-2.** Le concassage primaire du morceau de silicium.

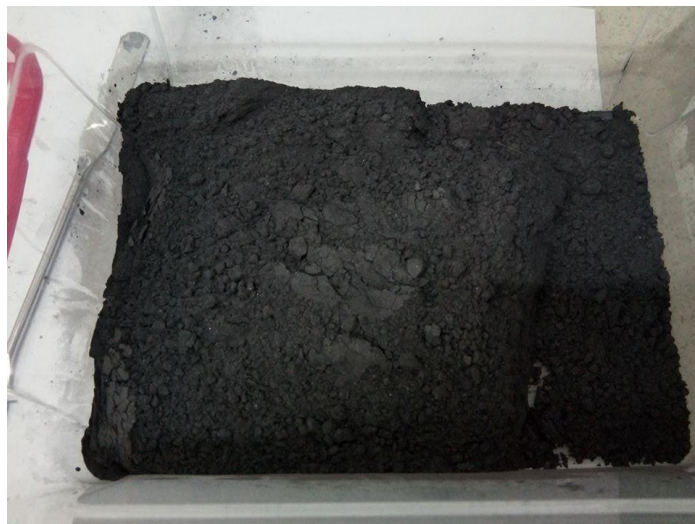
Ensuite, un second concassage a été effectué pour réduire la taille des morceaux jusqu'à 5 mm, un concasseur secondaire à mâchoire a été utilisé, la *figure IV-3* montre le produit concassé de taille inférieure à 5 mm.



**Figure IV-3.** Concassage secondaire du morceau de silicium.

#### **b) Le broyage**

Pour obtenir une poudre à partir du produit concassé obtenu, un broyage a été réalisé pour réduire sa taille, la *figure IV-4* montre le silicium en poudre obtenu à partir des chutes de lingots.



**Figure IV-4.** La poudre de silicium.

## **I.2 Les fragments de métaux**

Les morceaux de fer récupérés ont été broyés puis tamisés, la *figure IV-5* représente le fer broyé à l'aide du broyeur Mortier.



**Figure IV-5.** Le fer broyé.

Les figures IV-6 et IV-7 illustrent la poudre du SiC et le PEG respectivement.



**Figure IV-6.** Le carbure de silicium.



**Figure IV-7.** Le polyéthylène glycol (PEG)

## **II. Effet du solvant**

Après 7 jours de contact du slurry synthétisé avec l'eau distillée et l'acétone à différentes concentrations, une décantation a été observée qui nous a permis de distinguer deux phases :

- ✓ la phase liquide transparente ;
- ✓ la phase solide noirâtre.





**Figure IV-8.** La séparation liquide solide

A l'aide d'une pipette, la phase liquide a été séparée de la phase solide. Ensuite, la phase solide obtenue a été séchée dans une étuve :

- ✓ **Pour le cas de l'acétone** : la phase solide a été séchée à 70°C pendant 30 mn
- ✓ **Pour le cas de l'eau distillée** : la phase solide a été séchée à 100°C pendant 30 mn.



**Figure IV-9.** Allure de la phase solide récupérée du slurry immergé dans l'acétone, l'eau distillée et l'acétone réutilisée à 30 mn d'agitation.

D'après la figure IV-9, l'allure de la phase solide obtenue après la dissolution dans les trois solvants est différente, dans le cas de l'acétone, la phase obtenue et sèche cela signifie que le PEG du slurry a été totalement dissout dans l'acétone. Par contre, dans le cas de l'eau distillée et l'acétone récupéré, la phase solide est pâteuse cela signifie que le PEG existe toujours et il n'a pas été dissout totalement ce qui signifie que le PEG ne dissout pas dans l'eau distillée tout de même dans l'acétone récupéré qui était saturé.

### III. Effet de l'agitation

Le mélange solvant/slurry synthétisé (Mi) a subi une agitation pendant 1/2 h, 1h et 1h ½.

D'après l'allure de la phase solide obtenue après 1/2h, 1h et 1h1/2, nous constatons que la durée d'agitation a un effet sur la dissolution le PEG dans l'acétone, comme nous constatons que l'agitation pendant 1h est suffisante pour dissoudre la totalité du PEG existant dans le slurry parce que l'image de la phase solide qui a subi 1/2h d'agitation et 1h1/2 d'agitation est pâteuse par contre à 1h d'agitation la phase solide est en suspension.



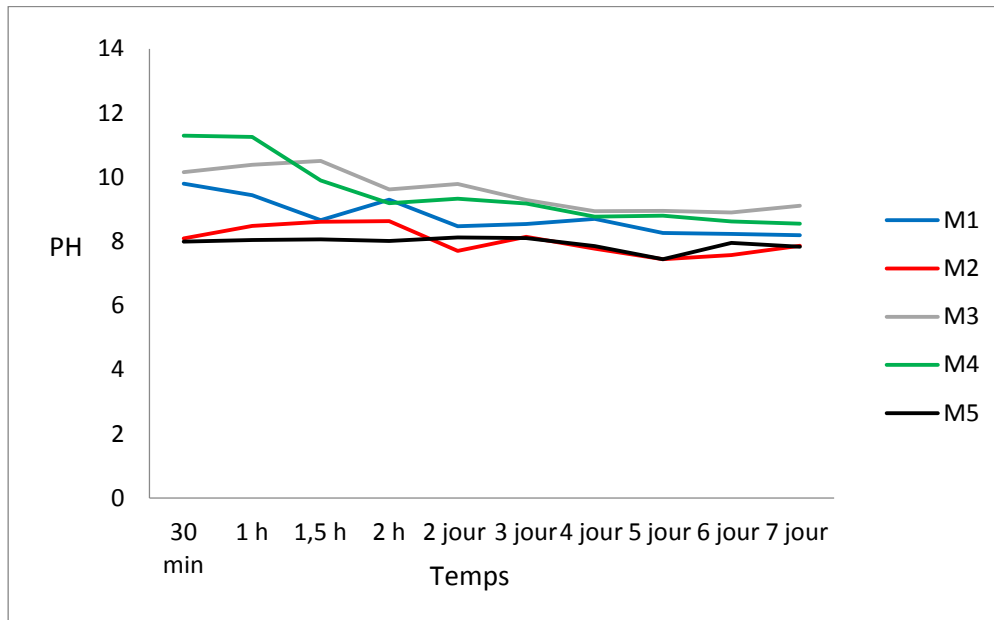
**Figure IV-10.** Allure de la phase solide récupérée du slurry dissout dans l'acétone agitée pendant 1/2h, 1h et 1h ½ min, respectivement.

### IV. Caractérisation de la phase liquide

Une forte teneur de PEG a été observée dans le cas de l'acétone usée, en raison de la dissolution incomplète du PEG lors de son réutilisation. Au contraire, la teneur en PEG dans l'eau distillée reste inchangée. Dans le cas de l'acétone dont le rapport de concentration en poids est 1/0,5, 1/1 et 1/1,5, la dissolution du PEG est approximativement complète. Mais la bonne dissolution a été observée pour la concentration de 1/1 en poids.

Le pH de la solution a été calculé après 1/2h, 1h, 1h1/2 et 2h, puis chaque 24h pendant 7 jours pour étudier le comportement du PEG vis-à-vis le solvant. La figure IV-11 montre l'évolution du pH des solutions Mi du slurry synthétisé. D'après l'allure des courbes, on remarque d'abord que le pH change au cours du temps. Une nette diminution est observée dans les premières heures pour les mélanges M1, M2, M3 et M4. Cette diminution continue jusqu'aux 4<sup>ième</sup> jours dont on observe une légère stabilité. Ce résultat signifie d'abord que le mélange est alcalin mais il perd ses propriétés au cours du temps, le PH se rapproche à 7 donc il se neutralise. Ce qui mène à conclure qu'il y a eu une instabilité chimique et des réactions au cours du temps qui peut donner naissances à certains produits.

Toutefois, le l'allure de la courbe du mélange M5 est stable, ne change pas eu cours du temps et le pH de cette solution est d'environ 8, cela signifie que l'acétone utilisée ne réagit pas avec le slurry.

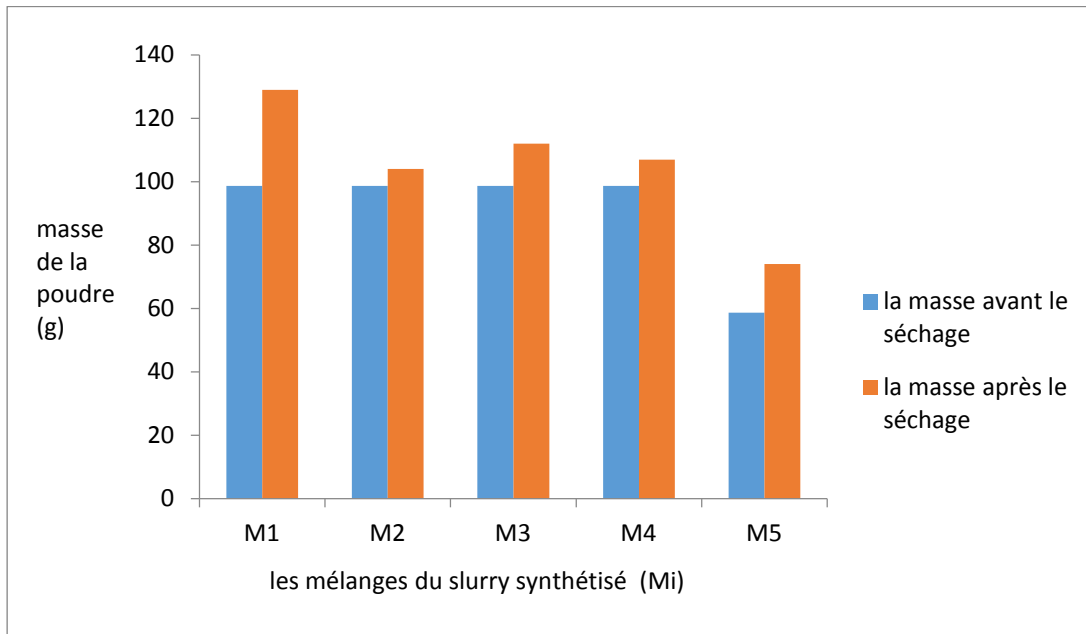


**Figure IV-11.** Variation le pH du slurry/solvant au cours de temps (rejet synthétisé).

## V. Caractérisation de la poudre obtenue

L'augmentation de la masse de la poudre du slurry après le séchage implique la naissance des nouvelles substances à cause des réactions chimiques entre la phase solide et la phase liquide. Cela peut être expliqué par la formation de  $\text{SiO}_2$ . Ce résultat confirme le résultat précédent.

Une forte augmentation de la masse de la poudre a été remarquée pour les mélanges M1 a été estimé à 30,75 % et M<sub>5</sub> qui a été calculé à 26,17% qui correspondaient à l'eau distillée et l'acétone usée respectivement. Cela est expliqué par la présence du PEG qui n'a pas était dissous ni dans l'eau distillée (qui est neutre et qui a été confirmé avec les mesures du pH) ni dans l'acétone usée (la phase solide obtenue était pâteuse et l'acétone usée était saturée) donc ce résultats confirme nos déductions.



**Figure IV-12.** Diagramme la masse de la poudre du slurry synthétisé avant et après le séchage.

### V.1. La séparation magnétique à voie sèche

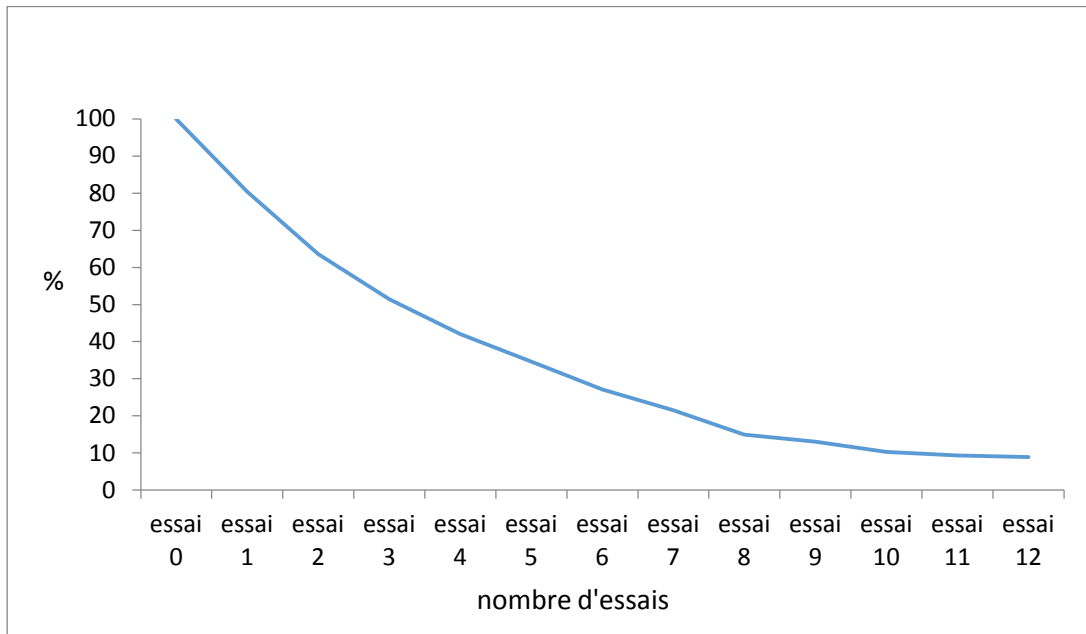
L'efficacité de séparation est liée à la granulométrie et la nature de la particule, et aussi à l'intensité du champ magnétique. En premier lieu nous avons met l'échantillon dans l'alimentateur ensuite nous avons mes la partie magnétique dans l'alimentateur et nous avons refait cet opération jusqu'à la stabilisation de poids, les résultats de cette opération est exprimé dans la figure IV-13.

Dans le cas des faibles intensités le nombre des opérations effectué est plus grand que l'intensité maximale.

Nous avons remarqué que la masse des particules magnétiques récupérée est inférieure a 10 g à cause de la traction du champ magnétique exercé sur les fines particules non magnétiques, en plus les fines particules magnétiques liées aux particules non magnétiques ne sont pas attirés par la poulie, alors que ces particules sont retrouvées dans la partie non magnétique.

A travers les résultats que nous avons obtenus, nous pouvons dire que l'efficacité de la séparation magnétique est environ de 96%.





**Figure IV-13.** Variation de pourcentage des éléments magnétiques récupérés à plusieurs essais.

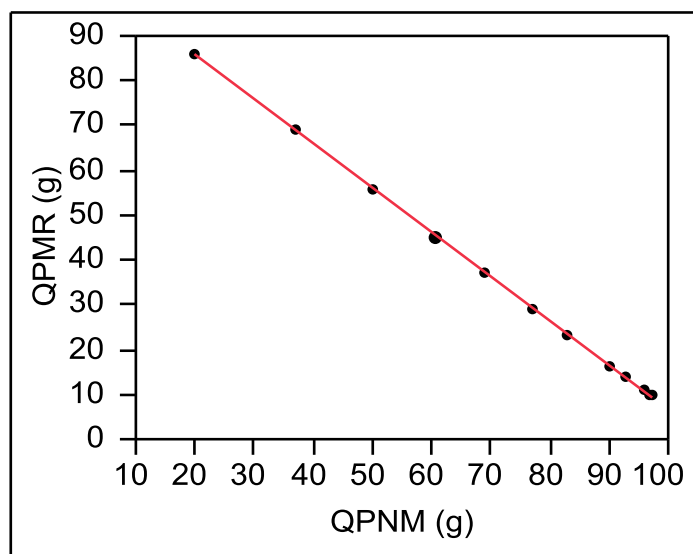
## V.2. Calcul l'efficacité de la séparation magnétique sur l'élimination des métaux

Pour compléter ce travail et valider l'efficacité de la séparation magnétique dans la séparation les fragments des métaux dans la poudre du slurry, on a opté pour une simulation qui a été réalisé a partir d'un logiciel réalisé par chercheur A.LAMI du CRTSE.

La figure IV.14 est le *Graphique de régression* qui représente la variation de la quantité de particules magnétiques (QPMR) en fonction de la quantité de particules non magnétiques. La courbe est une droite et l'**expression de la prévision est :**

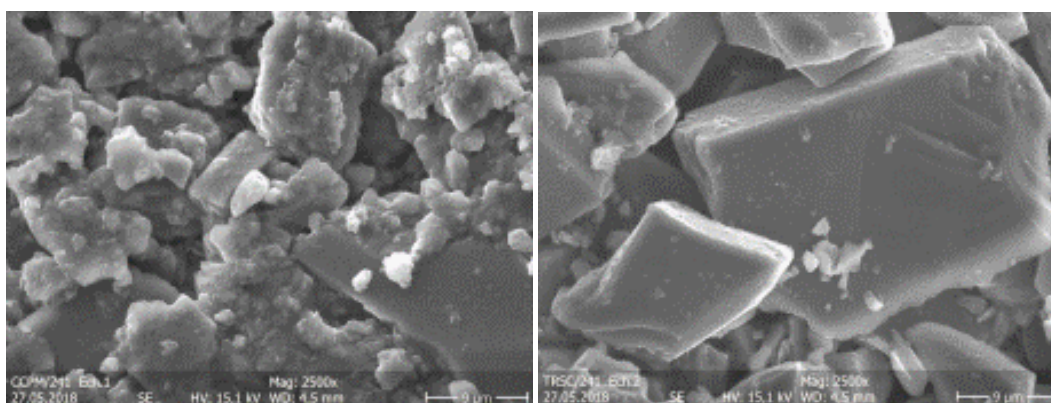
$$47,4565163287383 + -38,205338452205 * \left( \frac{[QPNM-58,7]}{38,7} \right)$$

Le résumé de l'ajustement est donné dans l'annexe 1



**Figure IV-14.** L'évolution la quantité de particules magnétiques (QPMR) en fonction de la quantité de particules non magnétiques.

### V.3. Etude morphologique de la poudre du slurry synthétisé



**Figure IV-15.** Analyse par microscope électronique à balayage de la partie magnétique et la partie non magnétique de rejet synthétisé.

Les deux figures présentent une image de MEB de la poudre de rejet synthétisé pour les deux parties : magnétique et non magnétique. Une nette différence apparue dans les deux images. Les particules de silicium et les fragments métalliques sont plus grands que les particules de carbure de silicium selon la granulométrie qui a été ajustée en amont (le broyage et le tamisage qui ont été effectués dans la préparation mécanique). Les particules de carbure de silicium sont deux types observés, compacts et allongés ou aciculaires de taille environ de  $13\mu\text{m}$ . Selon l'image de la poudre non magnétique, une absence de particules de grande taille cela qu'on a introduit et gérer leurs taille, ce qui signifie absence de métaux et cela est contrairement observé dans la partie magnétique dont ce résultat confirme l'efficacité de la séparation magnétique à voie sèche sur la récupération des

fragments de métaux à partir d'un rejet synthétisé et ça reste à confirmer ce résultat dans le cas du slurry réel

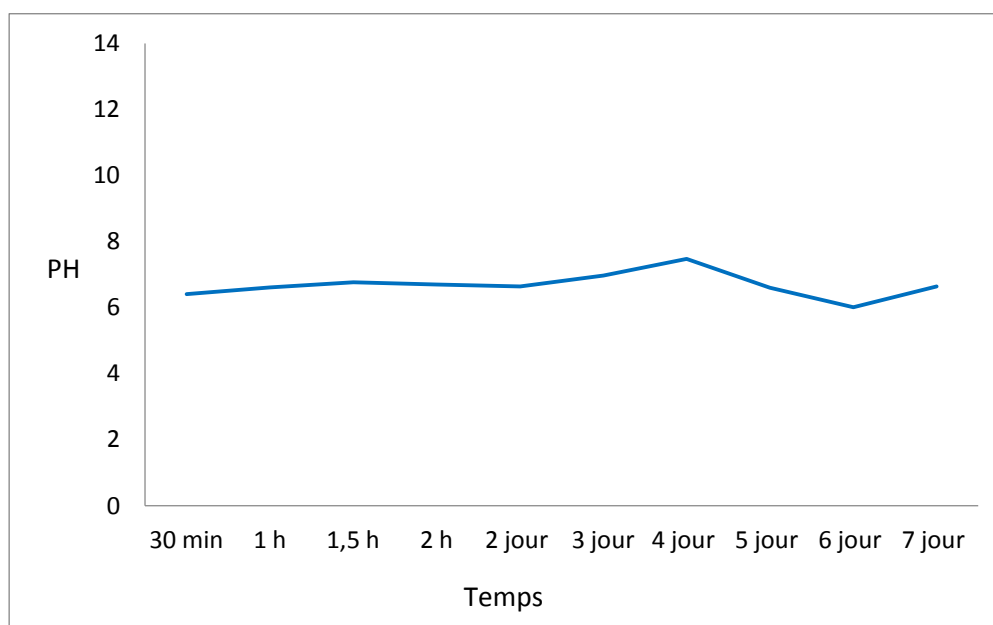
## VI. Application le procédé élaboré dans le traitement du rejet réel

### VI.1. Préparation mélange slurry/solvant

Pour dissoudre le PEG dans le solvant, le slurry réel a été mélangé avec de l'acétone avec une concentration 1/1 en poids. Ce mélange a subi une agitation pendant 30 min, 1 h, 1h et 30 min, 2 h à une température ambiante, en mesurant le PH.

Le PH a été mesuré après chaque 24 heures pendant 7 jours. Les résultats sont présentés dans la figure IV-16.

Le PH du slurry réel est approximativement neutre sauf quelques fluctuations après 4 jours du contact slurry/acétone. *Cette stabilité n'a pas été observée dans le rejet synthétisé, cela signifie que les produits engendrés lors de l'instabilité chimique du mélange slurry synthétisé/acétone existent déjà dans le mélange slurry réel/solvant.*



**Figure IV-16.** La variation le pH du slurry réel au cours de temps.

### VI.2. Elaboration la poudre du slurry réel

Après 7 jours de contact slurry réel avec l'acétone dont la concentration en poids 1/1, la phase liquide a été séparée de la phase solide à l'aide d'une pipette, Ensuite la phase solide que nous avons récupérée a été séchée à 100°C pendant 30 min.

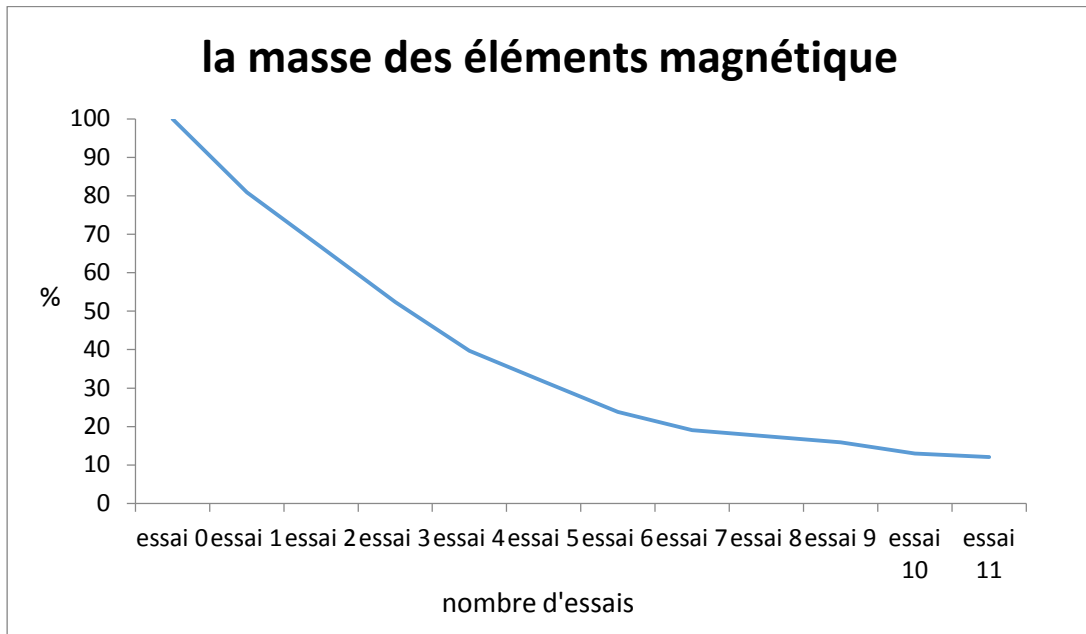


**Figure IV-17.** La poudre du slurry après le séchage.

### **VI.3. Séparation magnétique**

La poudre obtenue a subi une séparation magnétique à voie sèche, l'intensité idéale du courant utilisé est 0,5A. L'augmentation de l'intensité de courant fait augmenter le nombre des opérations que nous avons refait pour obtenir la partie magnétique. En effet, toutes particules de la poudre qui ont subi un champ magnétique d'intensité plus grande à 0,5 A sont tractées par la poulie magnétique, car les particules magnétiques sont collées avec les particules non magnétiques et la partie magnétique ne contient pas seulement de fer, elle contient d'autre éléments magnétique.

La figure *IV-18* représente le pourcentage en masse de la quantité des éléments magnétiques en poids et le nombre des essais effectués. La quantité des éléments retenus est en diminution avec l'augmentation de nombre des essais jusqu'à une quantité interchangeable avec un nombre d'essais minimal.



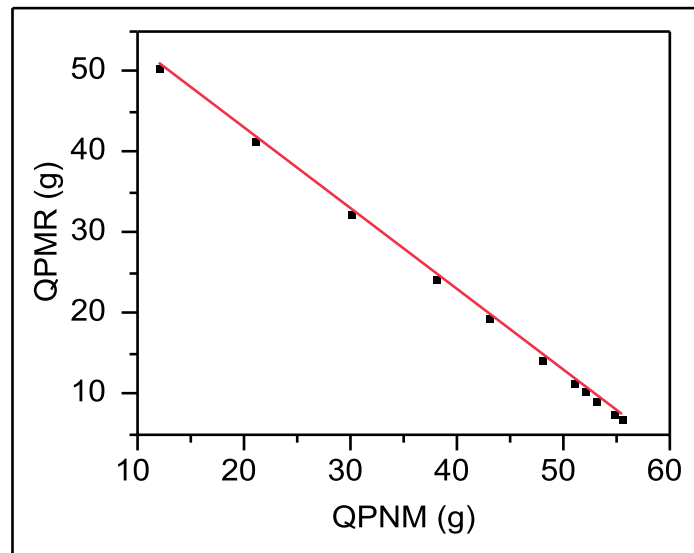
**Figure IV-18.** Le pourcentage de la masse des éléments magnétiques récupérés au cours des essais.

#### **VI.4. Calcul l'efficacité de la séparation magnétique sur l'élimination des métaux dans le rejet réel**

Pour compléter ce travail et valider l'efficacité de la séparation magnétique dans la séparation les fragments des métaux dans la poudre du slurry réel, on a opté aussi pour une simulation qui a été réalisé à partir d'un logiciel réalisé par chercheur A.LAMI du CRTSE.

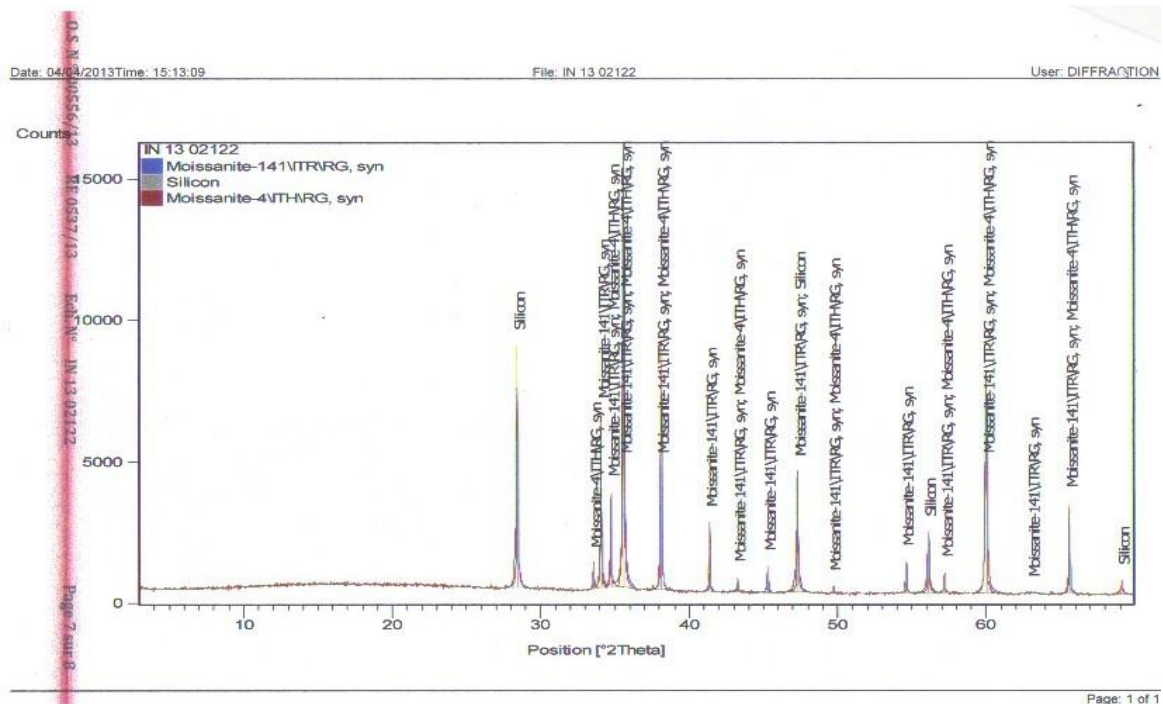
La figure IV-19 est le *Graphique de régression* qui représente la variation la quantité de particules magnétiques (QPMR) en fonction de la quantité de particules non magnétiques. La courbe est une droite et l'**expression de la prévision est (voir annexe 2):**

$$29,3 + -21,7 * \left( \frac{[QPNM - 33,7]}{21,7} \right)$$



**Figure IV-19.** L'évolution la quantité de particules magnétiques (QPMR) en fonction de la quantité de particules non magnétiques dans le cas du rejet réel.

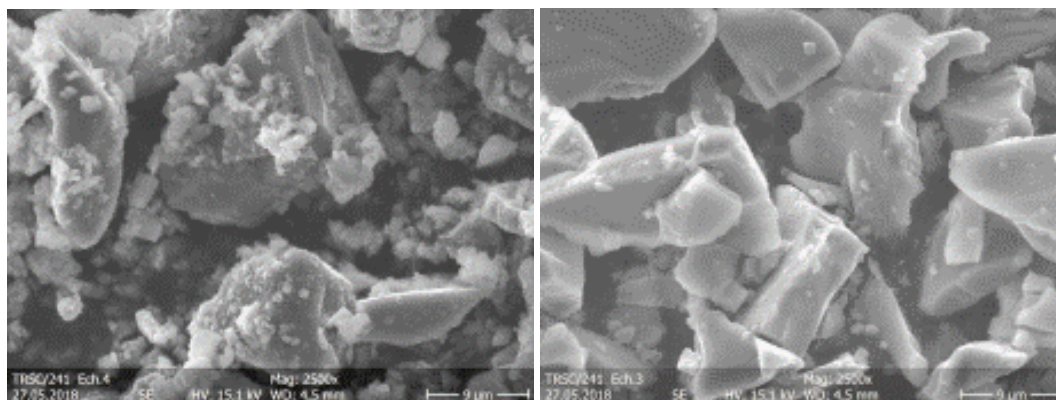
### VI.5. Caractérisation par la DRX



**Figure IV-20.** Diagramme radio-cristallographique de la phase solide obtenue (réalisé par la diffraction des rayons X)

La poudre de la partie non magnétique du slurry réel a été caractérisée par la diffraction des rayons X, cette analyse confirme l'existence du silicium, du carbure de silicium et du dioxyde de silicium qui est le facteur principal de l'augmentation de la masse de la poudre après le séchage. Ce résultat confirme les résultats précédents.

## VI.6. Etude morphologique de la poudre du slurry réel



**Figure IV.21.** Analyse par microscope électronique à balayage de la partie magnétique et la partie non magnétique de rejet réel.

Les deux figures représentent une observation en microscope à balayage de slurry réel solide et séché après prétraitement. Les petites particules blanches qui sont indiquées sur la figure représentent le silicium de taille environ de  $0,9\mu\text{m}$  jusqu'à  $1,4\mu\text{m}$ , les grains de carbure de silicium de taille environ de  $13\mu\text{m}$  recouverts des petits copeaux de silicium. La deuxième image regroupe que les particules de grandes tailles ce qui signifie absence de Si et SiC ce qui mène à confirmer les résultats précédents sur la grande efficacité de la séparation magnétique à voie sèche sur la récupération des métaux.

## VII. Domaine d'application

Les éléments composants le slurry qui sont récupérés et régénérés sont réutilisés dans le même domaine d'application ou dans d'autres filières. Le polyéthylène glycol qui est le premier élément récupéré par sa dissolution complète dans le solvant, peut être réutilisé en le séparant du solvant.

Le deuxième élément qui est le métal, il peut être utilisé dans la fabrication des alliages pour des applications industrielles ou quotidienne.

Toutefois, le silicium récupéré à partir de la poudre qui se compose de silicium et de carbure de silicium peut être utilisé après une purification pour la fabrication des lingots de silicium grade solaire, utilisé dans l'industrie électronique, la métallurgie, la ligne de la fonderie. Notons bien que la poudre de silicium industriel est considérée comme additif pour la fabrication des alliages (ferrosilicium, carbure de silicium, aluminium-silicium ...), les produits pharmaceutiques en alliage d'acier au silicium.

Enfin, le carbure de silicium est principalement utilisé en usinage (outil de coupe, pièce de frottement), comme abrasif ou matériau de renfort (joint d'étanchéité, composite à matrice céramique). Il peut également être employé comme échangeur thermique, support de catalyseur ou pour ses propriétés de semi-conducteur à large gap (3 eV), pour des applications en électronique de puissance. Il est aussi utilisé dans le domaine du spatial, servant de miroir de grande dimension et structure de télescopes (Herschel, Gaïa).

Dans ce contexte, la récupération les éléments constituant le slurry est une nécessité.

# **CONCLUSION GENERALE**



Cette étude est un travail conjoint du laboratoire de génie minier de l'École Nationale Polytechnique (ENP) et des laboratoires du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE). Elle a été motivée par les problèmes rencontrés au CCPM du CRTSE lors du découpage le lingot et le rejet engendré qui ne doit être ni jeté ni brûlé à l'air libre.

Dans ce travail, la possibilité de séparer les fragments métalliques issus dans les déchets de sciage à fil de lingot de silicium a été démontrée. Plus précisément, un certain nombre de traitements chimiques ont été évalués sur leur efficacité pour récupérer les métaux contenus dans le rejet synthétisé ensuite sur le rejet réel.

Initialement, le slurry synthétisé a été traité chimiquement, un lavage avec de l'acétone pendant 1h d'agitation était efficace pour dissoudre le PEG, la mesure du pH de la phase liquide prélevé pendant 7 jours a mis en évidence la présence des réactions chimiques qui donnent naissance à certain nouveaux produits, ce résultat a été confirmé par l'augmentation la masse de la poudre après le séchage . Ensuite, un séchage à 70°C pendant 30 min nous permis d'obtenir une poudre. Cette dernière a subi la séparation magnétique à voie sèche, dont l'efficacité de cette technique a été modélisée comme suit :

$$47,4565163287383 + -38,205338452205 * \left[ \frac{(QPNM-58,7)}{38,7} \right]$$

Ce protocole a été appliqué sur le rejet réel, lors de l'analyse de la phase liquide, les mesures du pH pendant 7 jours nous a informé sur la stabilité du mélange qui indique absence de réaction chimique pendant le temps du contact slurry réel/acétone cela indique l'existence de certain produits à identifier. L'équation de la modélisation sur l'efficacité de la séparation magnétique sur l'élimination les fragments de métaux est :

$$29,3+-21,7 * \left[ \frac{(QPNM-33,7)}{21,7} \right]$$

L'étude morphologique par le microscopie électronique à balayage (MEB) nous confirmé l'efficacité sur la récupération les métaux obtenus dans le cas de rejet réel et synthétisé qui a été estimé à 96%.

*En conclusion, ce travail a permis d'élaborer un nouveau protocole dans le traitement du rejet de sciage engendré lors de la fabrication des cellules monocristallines et la récupération des métaux*

Afin d'approfondir le présent travail, il serait utile de faire la même étude en utilisons la séparation magnétique à voie humide.

# **ANNEXE**

# Annexe 1

## Résumé de l'ajustement

R carré	0,999793
R carré ajusté	0,999772
Écart-type résiduel	0,383997
Moyenne de la réponse	33,8
Observations (ou sommes pondérées)	12

## Analyse de la variance

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	1	7111,4055	7111,41	48228,07
Résidus	10	1,4745	0,15	<b>Prob. &gt; F</b>
Total	11	7112,8800		<,0001*

## Estimations des coefficients

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Constante	47,456516	0,127102	373,37	<,0001*
QPNM(20,97,4)	-38,20534	0,17397	-219,6	<,0001*

## Tests des coefficients

Source	Nombre de coefficients	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Rapport F	Prob. > F
QPNM(20,97,4)	1	1	7111,4055	48228,07	<,0001*

## Expression de la prévision

47,4565163287383

$$+ -38,205338452205 * \left( \frac{[QPNM-58,7]}{38,7} \right)$$

# Annexe 2

## Résumé de l'ajustement

R carré	1
R carré ajusté	1
Écart-type résiduel	2,248e-7
Moyenne de la réponse	21,34545
Observations (ou sommes pondérées)	11

## Analyse de la variance

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	1	2182,0873	2182,09	4,32e+16
Résidus	9	4,5475e-13	5,05e-14	<b>Prob. &gt; F</b>
Total	10	2182,0873		<,0001*

## Estimations des coefficients

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Constante	29,3	7,784e-8	3,8e+8	<,0001*
QPNM(12,55,4)	-21,7	1,044e-7	-2e+8	<,0001*

## Expression de la prévision

$$29,3 + -21,7 * \left( \frac{[QPNM - 33,7]}{21,7} \right)$$

# Annexe 3

Attestation obtenue lors d'une participation à la journée de restitution et lancement du projet socio-économique le 16 avril 2018 au CRTSE.



# **BIBLIOGRAPHIE**

## Références

[1]: P. THOUVEREZ, « Photovoltaïque : vers l'atteinte des objectifs en 2018 », *Technique de l'ingénieur*, 41266, 2017.

[2]: P. ROUAULT, « Analyse et optimisation du procédé de découpe de plaques de silicium », Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, France, 2002.

[3]: A. GOETZBERGER, C. HEBLING, H.W. SCHOCK, « Photovoltaic materials, history, status and outlook », *Materials Science and Engineering : Reports*, 40(1), 1-46, 2003.

[4]: G.J.M. PHYLISPEN, E.A. ALSEMA, « Environmental life-cycle assessment of multicrystalline silicon solar cell modules », Utrecht: Department of Science, Technology and Society, Utrecht University, 1995.

[5]: A. STOPPATO, « Life Cycle Assesment of photovoltaic electricity generation », *Energy*, 33(2), 224-232, 2008.

[6]: N. DROUCHE, M.W. NACEUR, H. BOUTOUMI, N. AITMESSAOUDENE, R. HENNICHE, T. OUSLIMANE, « Assessment of the recovery of photovoltaic cells cutting fluid by chemical pretreatment and ultrafiltration », *Desalination and Water Treatment*, 51(4-6), 713-716, 2013.

DOI : <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.694215>

[7]: A. MÜHLBAUER, V. DIERS, A. WALTHER, J.G. GRABMAIER, « Removal of C/SiC from liquid silicon by directional solidification ». *Journal of Crystal Growth*, 108(1-2), 41-52, 1991

[8]: S. NISHIJIMA, Y. IZUMI, S.I. TAKEDA, H. SUEMOTO, A. NAKAHIRA, S.I. HORIE, « Recycling of abrasives from wasted slurry by superconducting magnetic separation », *IEEE Transactions on Applied superconductivity*, 13(2), 1596–1599, 2003.

**DOI:** [10.1109/TASC.2003.812800](https://doi.org/10.1109/TASC.2003.812800)

[9]: J. SHIBATA, N. MURAYAMA, K. NAGAE, « Flotation separation of SiC from wastes inthe silicon wafer slicing process », *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 32(1), 93-98, 2006.

DOI : [10.1252/kakoronbunshu.32.93](https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.32.93)

[10]: L. ZHANG, A. CIFTJA, « Recycling of solar cell silicon scraps through filtration, Part I: Experimental investigation », *Solar energy materials and solar cells*, 92(11), 1450-1461, 2008.

DOI : [10.1016/j.solmat.2008.06.006](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.06.006)

[11]: 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 », *Journal of crystal growth*, 310(15), 3403–3406, 2008.

DOI : [10.1016/j.jcrysgro.2008.04.031](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.04.031)

[12]: T. H. TSAI, « Pretreatment of recycling wiresaw slurries Iron removal using acid treatment and electrokinetic separation », *Separation and Purification Technology*, 68(1), 24-29, 2009.

DOI : [10.1016/j.seppur.2009.04.004](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.04.004)

[13]: N.B. GUERFI, N. DROUICHE, S. MEDJAHED, M.O. HAMOU, F. SAHRAOUI, « Disposal of metal fragments released during polycrystalline slicing by multi-wire saw », *Journal of Crystal Growth*, 447, 27–30, 2016.

DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2016.04.017](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.017)

[14]: M. BENCHERIF, « Modélisation de systèmes énergétiques photovoltaïques et éoliens intégration dans un système hybride basse tension », thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2014.

[15]: M. HECINI, « optimisation des conditions d'elaboration du silicium poreux par voie electrochimique: application à la conception d'un biocapteur », thèse de Doctorat, universite de blida 1, Algérie, 2014.

[16]: C. MIQUEL et B. GAIDDON, « Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental », HESPUL, 2009.

[17]: D. H. FILSINGER, D. B. BOURRIE, « Silica to Silicon: Key Carbothermic Reactions and Kinetics », *Journal of the American Ceramic Society*, 73(6), 1726–1732, 1990.

DOI : <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb09820.x>

[18]: J. DEGOULANGE, « Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque » ; thèse de Doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, France, 2008.

[19]: 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*, 92(4), 418-424, 2008.

DOI: [10.1016/j.solmat.2007.10.003](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.10.003)

[20]: R. WELLS, « Wire saw slicing of large diameter crystals », *Solid State Technology*, 30(9), 63-65, 1987.

[21]: E. FELDER, P. de COLIGNY, « simulation experimentale et numerique de l'interaction grains abrasifs/matiere dans le sciage a fil des plaques fines de silicium », *JIFT 2008-Journées Internationales Francophones de Tribologie*, 43-53, 2008.

[22]: I. KAO, V. PRASAD, J. Li, M. BHAGAVAT, « Wafer slicing and wire saw manufacturing technology », In *NSF Grantees Conference*, 239-240, 1997.



- [23]: « Évaluation de la performance environnementale des technologies solaires photovoltaïques », Disponible sur:  
<http://publications.gc.ca/pub?id=9.685540&sl=1>
- [24]: La Loi Canadienne sur la protection de l'environnement, Guide, version 1.0, mars 1997.
- [25]: <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/si.htm>
- [26]: M.OULDHAMOU « cours de Minéralurgie » - 3ème année, Ecole Nationale Polytechnique.
- [27]: A. BANKA, A. TRAH, « Essai de Valorisation par Flottation de minerais polymétallique de Chaabet El-Hamra », projet de fin d'études, Ecole Nationale polytechnique, Alger, 2014.
- [28]: A. BAHLAT, A. AZIL, « Etude de l'indice de BOND d'un broyeur à boulet. Approche pratique », projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, 2013.
- [29]: M. HORIMEK, « Contribution à la valorisation de felsite d'Ain Barbar (Annaba) et la pegmatite d'Abouda-Bouada (Tizi-ouzou), par les procédés de la séparation magnétique, flottation et lixiviation », projet de fin d'études, Ecole Nationale polytechnique, Alger, 2002.
- [30]: N. GUIROUS, « Essai de valorisation du minerai de fer de gara Djebilet par la méthode de la séparation magnétique-flottation » ; projet de fin d'études, Ecole Nationale polytechnique, Alger, 2015.
- [31]: G. GILLET, « Séparation magnétique à basse et haute intensité », Techniques de l'Ingénieur, j 3 223, 2003.
- [32]: G. GILLET, « Séparation magnétique », Techniques de l'Ingénieur, A 5 220, 2003.
- [33]: G. GILLET, « Séparation magnétique à basse et haute intensité », Techniques de l'Ingénieur, j 3 221, 2003.
- [34]: M. SAHLI, « Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène », thèse de doctorat, université des Frères Mentouri de Constantine, Algérie, 2015.
- [35]: D. HANI, « Caractérisation et Etude du silicium photovoltaïque issu de trois lingots coulés à l'aide du silicium métallurgique Ferropem sans et avec brassage électromagnétique respectivement à 150A et 250A », projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, 2013.
- [36]: N. BROLL. « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », Technique d'ingénieur, PE 1080, 1996.

[37] : J. MARTEAU, « Caractérisation multi-échelle et analyse par essai d'indentation instrumentée de matériaux à gradient générés par procédés mécaniques et thermo-chimiques de traitement de surface », thèse de doctorat, Université Technologique de Compiègne, France, 2013.

[38] : H. Paqueton, J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », Techniques de l'ingénieur, P865, 2006.

[39] : N. ROUHA, « Caractérisation Electrique et Physico-chimique des Arborescences Electriques dans l'EPDM » ; thèse de doctorat, Ecole Nationale polytechnique, Alger, 2014

[40] : C. J. G. PLUMMER. « Caractérisation des polymères par microscopie électronique ». Techniques de l'Ingénieur, AM 3282, 2001.