

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



ÉCOLE Nationale Polytechnique (ENP)
Département de Génie d'Environnement

Centre de Recherche en Technologie des
Semi-conducteurs pour l'Energétique
(CRTSE)

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

Thème

Caractérisation et traitement du rejet photovoltaïque

Présenté et soutenu le 11/07/2021 par:

M^{lle} Racha MESSAOUD
M^{lle} Bouchra BOUKHEMIKHEM

Proposé et dirigé par: D^r GUERFI Nabila Maître de Recherche A (CRTSE)
Codirigé par : D^r KERCHICH Yacine Maître de conférences A (ENP)

Devant le jury composé de :
P^r MAMERI Nabil **Présidente de jury** Professeur (ENP)
D^r MAZIGHI Ahmed **Examineur** Maître de conférences A (ENP)

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



ÉCOLE Nationale Polytechnique (ENP)
Département de Génie d'Environnement

Centre de Recherche en Technologie des
Semi-conducteurs pour l'Energétique
(CRTSE)

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

Thème

Caractérisation et traitement du rejet photovoltaïque

Présenté et soutenu le 11/07/2021 par:

M^{lle} Racha MESSAOUD
M^{lle} Bouchra BOUKHEMIKHEM

Proposé et dirigé par: D^r GUERFI Nabila Maître de Recherche A (CRTSE)
Codirigé par : D^r KERCHICH Yacine Maître de conférences A (ENP)

Devant le jury composé de :
P^r MAMERI Nabil **Présidente de jury** Professeur (ENP)
D^r MAZIGHI Ahmed **Examineur** Maître de conférences A (ENP)

ملخص

بسبب الطلب المتزايد على الطاقة الشمسية، أدى ذلك إلى إرتفاع انتاج الخلايا الشمسية. من بين مراحل تصنيعها مرحلة النشر و التي بدورها تنتج عنها مخلفات لا يمكن رميها و لا حرقها. هذه المخلفات تحتوي على شظايا معدنية، PEG، SiC و 40% سيليكون . من أجل تخفيض تكلفة الإنتاج مع المحافظة على البيئة أصبح من الضروري معالجة هذه المخلفات . من أجل ذلك تم تصنيع مخلف ثم غسله بالأستون، الماء المقطر و الإيثانول بتركيز مختلفة من أجل تحليل PEG و فصل الطبقة الصلبة عن الطبقة السائلة و دراسة تأثير الخلط و طبيعة المذيب. مسحوق الطبقة الصلبة تمت دراسة خصائصه بواسطة التقنيات التالية :

. ATR-FTIR ,RAMAN ,DRX

و في النهاية قمنا بإتباع بروتوكول لمعالجة المخلف الحقيقي، النتائج المتحصل عليها بينت عدم وجود إستقرار كيميائي للمخلف و ظهور جزئيات نانومترية.

الكلمات المفتاحية:

مخلف النشر، الفصل الكهرومغناطيسي، خلايا كهروضوئية، السيليكون .

Abstract

The demand for solar energy is exponentially increasing, which implies an intense increase in the production of solar cells, among its manufacturing stages, the sawing stage which generates a reject which can neither be thrown nor burned. This reject may contain PEG, SiC, metal fragments and 40% of Si. To reduce the photovoltaic cost while preserving the environment, the treatment of this reject has become a necessity. For this, A rejection has been synthesized. Washing with acetone, distilled water and ethanol was used at different concentrations to dissolve PEG, solid phase from liquid phase separation was performed. Effect of stirring and the nature of the solvent was studied. Then, the powder of the solid phase was characterized by ATR-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffractometer. Finally, a treatment protocol based on the results obtained was adopted to treat the actual rejection. The results revealed the chemical instability of the PV rejection and the appearance of nanoparticles.

Keywords

Rejection of sawing, magnetic separation, photovoltaic cell, silicon.

Résumé

La demande en énergie solaire est en exponentiel augmentation, ce qui implique une augmentation intense dans la production des cellules solaires, parmi ses étapes de fabrication, l'étape du sciage qui génère un rejet qui ne peut être ni jeté ni brûlé. Ce rejet peut contenir du PEG, SiC, fragments métallique et 40% du Si. Pour diminuer le coût photovoltaïque tout en préservant l'environnement, le traitement de ce rejet est devenu une nécessité. Pour cela, Un rejet a été synthétisé. Un lavage avec de l'acétone, l'eau distillée et l'éthanol a été utilisé à différentes concentrations pour dissoudre le PEG, une séparation la phase solide de la phase liquide a été réalisé. Effet de l'agitation et la nature du solvant a été étudié. Ensuite, la poudre de la phase solide a été caractérisée par la spectroscopie ATR-FTIR, la spectroscopie Raman et le diffractomètre à rayons X. La phase liquide a été caractérisée par la spectroscopie ATR-FTIR. Enfin, un protocole de traitement basé sur les résultats obtenus a été adopté pour traiter le rejet réel. Les résultats ont révélé l'instabilité chimique du rejet PV et l'apparition de nanoparticules.

Mots clés

Rejet du sciage, séparation magnétique, cellule photovoltaïque, silicium.

REMERCIEMENTS

Nous remercions DIEU, le tout puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe AD-HOCI (ENMAP) du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE).

Nous adressons toutes nos gratitudee à notre directrice de mémoire Dr Nabila GUERFI, Maître de Recherche A au CRTSE, pour son encadrement qui a été dirigé avec intérêt et enthousiasme. Sa rigueur scientifique et ses précieux conseils qui nous ont guidés et permis de finaliser ce mémoire.

Nous remercions chaleureusement Dr Yacine KERCHICH Maître de conférence de classe A à ENP, Co-Encadreur de mémoire pour ses qualités pédagogiques et humaines, sa gentillesse et sa disponibilité.

Nous remercions vivement Pr Nabil MAMERI, Professeur à l'ENP, d'avoir accepté de présider ce jury. Également, nous remercions Dr Ahmed MAZIGHI, Maître de conférence de classe A à ENP d'avoir examiné ce manuscrit.

Nous remercions vivement M^{elle} Zahira BOUKHEMIKML, pour son aide, sa gentillesse et ses conseils. Qu'elle trouve ici l'expression de nos plus sincères gratitudee.

Notre reconnaissance s'adresse également à M^{elle} Amira MERCHICHI, Maître Assistante A à l'ENP pour ses conseils et son aide au niveau du laboratoire Génie Minier, pour la réalisation les techniques de séparation.

Nous remercions du fond du cœur M^r LAASSALI et M^r BOURDJOUJ de nous avoir aidés.

Nous remercions aussi tous les enseignants du Département de Génie des procédés et de l'Environnement qui nous ont enseignés, qui nous ont encouragés et qui ont poussés nos réflexions toujours plus loin.

Nos remerciements vont également aux membres de l'équipe AD-HOCI (ENMAV) du CRTSE pour leurs aides et leur savoir qu'ils nous ont apportés durant ce stage.

Pour finir, Nous souhaitons remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, ainsi que nos familles, notre promo et nos amies.

DÉDICACE

En tout premier lieu, je remercie le DIEU, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que la force pour surmonter toutes les difficultés.

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut, Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance.

Je dédie ce modeste travail:

A mon cher papa, grâce à toi j'ai pu atteindre mes objectifs. Ma réussite est la tienne ! Qu'Allah t'accorde longue vie dans la santé !

A ma chère maman, pour ses sacrifices, son amour, sa tendresse, son soutien et ses prières tout au long de mes études,

À ma chère petite Djanna.

À ma chère sœur Nour et son mari Mohamed.

À mon adorable frère Islem.

À ma chère Bouchra.

À tous mes oncles et tantes.

À tous ceux qui me sont chers.

RACHA

DÉDICACE

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

Je tiens à remercier vraiment mon père pour tous ses sacrifices pour que je puisse atteindre mon objectif, j'espère que j'ai réussi de réaliser son rêve d'être un Ingénieur Polytechnicien.

Mes remerciements vont aussi à ma mère qui m'a toujours accompagnée pendant tout mon cursus et qui m'a toujours entourée comme une lumière qui éclaire mon chemin.

A mon grand-père RABAH qui nous a quittés très tôt

A mes grandes mères MESSAOUDA et REBIHA et mon grand-père HOUCINE, que DIEU les protège en bonne santé pour une longue vie.

*A mes sœurs SOUMEYA et MANEL, et mes frères IMAD,
KHALED et TAREK,*

A ma chère tante ZAHIRA qui m'a toujours aidée et soutenue

A ma nièce HADIL et mon neveu ABDERAHMAN.

A toute la famille BOUKHEMIHEM et NOUARA.

A tous mes camarades que j'ai passés avec eux des moments inoubliables.

BOUCHRA

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale..... 13

CHAPTRE I : Étude bibliographique

I.1. Introduction..... 16

I.2. Énergie solaire photovoltaïque..... 16

I.3. Historique..... 17

I.4. Modules photovoltaïques..... 18

I.5. Étapes de production la cellule en silicium..... 21

I.5.1. Extraction de silicium..... 21

I.5.2. Purification de silicium..... 22

I.5.3. Formation de lingot..... 23

I.5.4. Briquettes de silicium..... 24

I.5.5. Plaquettes de silicium..... 25

I.5.6. Traitement de wafers et obtention des cellules solaires..... 27

I.6. Rejets engendrés lors de la fabrication des cellules PV..... 29

I.7. Rejet engendré lors l'étape de découpage..... 30

I.8. Présentation les composants du rejet..... 31

I.8.1. Silicium..... 31

I.8.2. Carbure de silicium..... 33

I.8.3. Polyéthylène glycol (PEG)..... 35

I.8.4. Fragments métalliques..... 35

I.9. Impact du rejet de sciage..... 36

I.10. Traitement du rejet de découpages des plaquettes en silicium..... 36

I.11. Secteurs d'applications..... 37

I.12. Avantages et inconvénients de l'énergie solaire PV.....	38
CHAPITRE II : Protocole expérimental et techniques d'analyse	
II.1. Introduction.....	40
II.2. Préparation du rejet synthétique.....	40
II.2.1. Prétraitement du silicium	40
II.3. Dissolution de lubrifiant (PEG).....	42
II.4. Poudre du rejet.....	42
II.5. Élimination des impuretés métallique par séparation magnétique.....	42
II.6. Plan de travail.....	43
II.7. Techniques d'analyses utilisées.....	43
II.7.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR).....	43
II.7.2. Spectrométrie Raman.....	44
II.7.3. Diffractomètre des rayons X (DRX).....	45
II.7.4. Microscope électronique à balayage couplé avec spectromètre à dispersion d'énergie à rayons X (MEB-EDS).....	47
II.7.5. Séparation magnétique.....	48
CHAPITRE III : Résultats et discussion	
III.1. Introduction.....	51
III.2. Étude du rejet synthétisé.....	51
III.2.1. Préparation du silicium	51
III.2. 2. Traitement du rejet synthétisé.....	52
III.2.3. Préparation de la poudre du rejet.....	52
III.2.4. Effet du solvant sur le rejet synthétisé.....	53
III.2.5. Mesure de pH.....	54
III.3. Étude du rejet réel.....	55
III.3.1. Effet du solvant sur le rejet réel.....	55
III.3.2. Élaboration la poudre du rejet réel.....	56
III.3.3. Caractérisation de la poudre du rejet réel.....	56
III.3.3.1. Étude vibrationnelle.....	57
III.3.3.2. Étude structurale.....	58

III.3.3.3. Étude morphologique.....	59
III.3.3.4. Élimination des métaux par la séparation magnétique à voie sèche.....	61

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale.....	63
--------------------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Liste des tableaux

Tableau I.1. Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin.....	29
Tableau I.2. Propriétés physiques du silicium.....	31
Tableau II.1. La composition des mélanges rejet/solvant préparés.....	42
Tableau III.1. Résultats obtenus par EDX de la poudre du rejet R3.....	60

Liste des figures

Figure I.1. Image de la cellule, le panneau et le champ PV.....	16
Figure I.2. Production mondiale de cellules en GW par année.....	17
Figure I.3. Différentes classes de matériaux utilisés pour la fabrication des cellules photovoltaïques avec leur rendement obtenu au laboratoire.....	19
Figure.I.4. Évolution des rendements des différentes technologies photovoltaïque.....	20
Figure I.5. Procédé de Siemens.....	22
Figure.I.6. Procédé POLIX pour la solidification unidirectionnelle du silicium polycristallin.....	23
Figure I.7. Méthode de CZOCHRALSKI.....	24
Figure I.8. Schéma d'un fil diamanté.....	24
Figure I.9. Image de briquelette du CRTSE.....	25
Figure I.10. Image de plaquette du CRTSE.....	25
Figure I.11. Procédé de sciage par DWS.....	26
Figure I.12. La toile métallique d'une scie utilisée au CRTSE.....	26
Figure I.13. Principe de découpage par le fil métallique(MWSS).....	27
Figure I.14. Fabrication des cellules photovoltaïques.....	28
Figure I.15. Image des grains de silicium pur utilisés au CRTSE.....	31
Figure I.16. Répartition en pourcentage de différentes filières de produits photovoltaïques produites en 2015.....	32
Figure I.17. Carbure de silicium : a) SiC synthétique et b) image des particules du SiC utilisées au CRTSE.....	33
Figure I.18. Formule chimique de polyéthylène glycol.....	35
Figure I.19. Classification les différents traitements du rejet de découpage des lingots en silicium.....	36
Figure II.1. Image de concasseur utilisé.....	41
Figure II.2. Image de broyeur utilisé.....	41
Figure II.3. Image de tamis utilisé.....	41
Figure II.4. Plan de travail adopté.....	43
Figure II.5. Mécanisme de FTIR-ATR.....	44
Figure II.6. Mécanisme de la spectrométrie Raman.....	46
Figure II.7. Schéma de diffraction des rayons X dans un système cristallin.....	46
Figure II.8. Schéma de l'interaction : Faisceau d'électrons-Surface de l'échantillon.....	47
Figure III.1. Image du silicium à différente forme.....	51

Figure III.2. Silicium obtenu après concassage.....	51
Figure III.3. Silicium obtenu après broyage.....	51
Figure III.4. Silicium obtenu après tamisage.....	51
Figure III.5. Image du mélange rejet synthétisé/solvant après la décantation.....	52
Figure III.6. Broyage de la phase solide.....	53
Figure III.7. Image de la phase solide obtenue des mélanges: S1, S2 et S3.....	53
Figure III.8. Variation du pH des mélanges : rejet synthétisé/eau distillée, rejet synthétisé /acétone et rejet synthétisé/éthanol.....	54
Figure III.9. Rejet réel utilisé.....	55
Figure III.10. Variations du pH des mélanges : rejet réel/acétone, rejet réel/eau distillée et rejet/réel/éthanol.....	55
Figure III.11. Allure de la phase solide après séchage des mélanges : R1, R2 et R3.....	56
Figure III.12. Spectre FTIR de la poudre du rejet réel.....	57
Figure III.13. Spectre FTIR de la poudre du rejet réel pour le nombre d'onde 1500 et 1000 cm ⁻¹	57
Figure III.14. Spectre Raman de la poudre du rejet réel.....	58
Figure III.15. La DRX de la poudre de rejet réel.....	58
Figure III.16. Image par microscope électronique à balayage du la phase solide de rejet.....	59
Figure III.17. Image par microscope électronique à balayage du Si, SiC et R3.....	60
Figure III.18. Le pourcentage de la masse des éléments magnétiques récupérés au cours des essais.....	61

Introduction générale

Le silicium est un matériau semi-conducteur. Il est largement utilisé pour des applications chimiques, métallurgiques et photovoltaïques. La croissance rapide de la demande des cellules solaires photovoltaïques entraîne une augmentation accrue de silicium grade solaire qui est coûteux [1,2].

Lors de la production des cellules photovoltaïques, le lingot à base de silicium doit être découpé à l'aide d'une scie en utilisant des grains abrasifs (carbure de silicium) et un lubrifiant (polyéthylène glycol). Cependant, plus de 40% de silicium est perdu dans cette étape du sciage et un rejet est engendré qui ne doit être ni abandonné dans l'environnement ni brûlé en plein air. Donc, l'étape du sciage détermine le coût de la production photovoltaïque. Ce qui nécessite la récupération de Si perdu [3].

Toutefois, le PEG constitue un problème majeur lors du sciage, parce qu'il doit être mélangé avant son utilisation avec le SiC pour faciliter le découpage des briquettes. Pendant le sciage, le PEG se charge progressivement en fragments métalliques qui proviennent du fil de découpage et de débris de silicium qui proviennent des briquettes. Ces composés en suspension forment le rejet du sciage [4]. Donc, l'étape du sciage est importante pour la fabrication des cellules photovoltaïques et le rejet généré nécessite son traitement pour récupérer les éléments intrants dans cette étape et diminuer le coût de la production photovoltaïque tout en préservant l'environnement.

Dans ce contexte, plusieurs chercheurs se sont intéressés pour traiter le rejet photovoltaïque. En 1990, Mühlbauer a utilisé un procédé de solidification directionnelle pour éliminer le SiC par réduction de la silice dans un four à arc [5]. Nishijima a développé des méthodes magnétiques supraconductrices appliquées pour l'acquisition du SiC à partir de déchet du sciage [6]. Trois ans plus tard, Shibata a utilisé la flottation pour récupérer du SiC [7]. En 2008, Zhang a étudié l'élimination de SiC et de Si_3N_4 du rejet photovoltaïque par filtration en utilisant des filtres en mousse [8]. Dans la même année, Wang et Lin ont développé un procédé de purification de silicium obtenu à partir de la suspension; ce procédé comprend le traitement chimique, la centrifugation, le traitement à haute température et la solidification directionnelle [9]. Ensuite, Tzu-Hsuan a utilisé l'électrocinétique pour éliminer les métaux du rejet photovoltaïque [10]. En 2014, au CRTSE, Boutouchent-Guerfi et

Ould Hamou ont élaboré un protocole économique pour obtenir la poudre du rejet, 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 [11]. En 2019, Boutouchent-Guerfi a effectué une simulation sur l'efficacité de la séparation magnétique sur l'élimination des métaux [12]. En 2021, Araibia a mis en évidence l'instabilité chimique de ce rejet pendant son stockage [13].

Actuellement, le Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteur pour l'Energétique (CRTSE) produit des cellules photovoltaïques multicristallines et récolte le rejet du sciage. Ce qui nécessite d'adopter des procédés fiables et économiques pour son traitement.

Afin de concrétiser ce projet, notre travail a été réalisé en trois parties, la première partie a été consacrée à synthétiser le rejet en utilisant de Si broyé à différente granulométrie, SiC et PEG. Un lavage chimique avec différents solvants : acétone, eau distillée et éthanol à différente concentration a été réalisé. Ensuite, l'effet d'agitation et la stabilité chimique a été étudié. Dans la seconde partie, la phase solide a été séparée de la phase liquide pour obtenir une poudre, cette dernière a subit une séparation magnétique a voie sèche. La dernière partie a été consacrée pour le rejet réel récupéré du CRTSE et son traitement. La caractérisation de la poudre obtenue par le diffractomètre des rayons X (DRX) et une étude morphologique par un microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée.

Le présent manuscrit regroupe trois chapitres. Dans le premier chapitre, Nous identifions les étapes de fabrication des cellules photovoltaïques, nous décrivons le rejet généré dans l'étape du sciage ainsi que les éléments intrants dans cette dernière. Le second chapitre comprend le protocole expérimental et les techniques d'analyses de séparation et de la caractérisation utilisées dans cette étude. Enfin, le dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et à leurs interprétations. Nous terminons cette étude par une conclusion au cours de laquelle nous rappelons les principaux résultats obtenus dans les différentes étapes que nous avons mis au point.

CHAPITRE I

Étude bibliographique

I.1. Introduction

L'augmentation du coût des énergies fossiles d'une part, et la limitation de leurs ressources d'autre part, font que l'énergie photovoltaïque est un remède énergétique prometteur avec des avantages environnementaux. La disponibilité de la matière première (comme le sable et le quartz) ainsi que l'énergie solaire qui est une source d'énergie fiable fait un bilan énergétique et environnemental tout à fait favorable.

Dans ce chapitre, nous décrivons l'énergie photovoltaïque, les étapes de fabrication des cellules à base de silicium ainsi que les panneaux solaires. Ensuite, nous détaillons l'étape du sciage pour le découpage de lingot en briquettes et en plaquettes. Enfin, nous définissons le rejet issu de l'étape du sciage et les éléments intrants dans cette étape.

I.2. Énergie solaire photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque désigne l'électricité produite lors de la transformation de l'énergie solaire à travers des cellules photovoltaïques, qui se relient entre elles pour former un panneau solaire, dont plusieurs modules se regroupent dans une centrale solaire photovoltaïque pour former à leur tour un champ photovoltaïque.

La conversion directe de l'énergie solaire en électricité se fait par l'intermédiaire d'un matériau semi-conducteur, comme le silicium [14].



Cellule PV



Panneau PV



Champ PV

Figure I.1. Image de la cellule, le panneau et le champ PV [14].

Dans l'industrie énergétique mondiale, la production d'électricité solaire photovoltaïque (PV) se développe avec un taux de croissance supérieur à 35 % par an. Les cellules solaires à base de silicium représentent 98 % de la production totale de cellules et le silicium reste le principal matériau utilisé pour la production de cellules solaires [15].

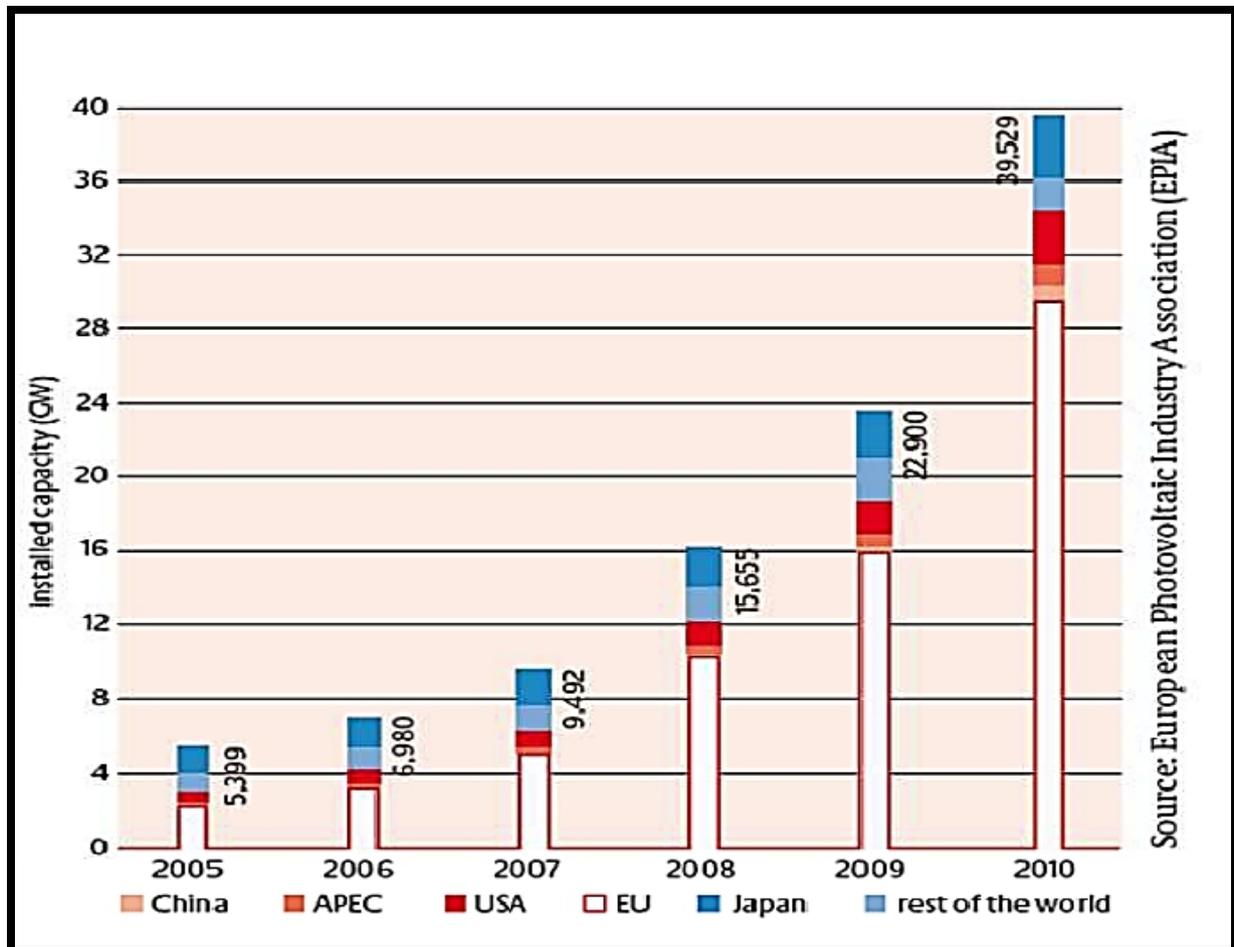


Figure I.2. Production mondiale de cellules en GW par année [16].

I.3. Historique

IL est important de citer les dates les plus importantes dans l'histoire du photovoltaïque :

- En **1839**, Le physicien français Edmond BECQUEREL a découvert le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide [17].
- En **1875**, Werner Von SIEMENS a exposé devant l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs.

- En **1883**, Charles FRITTS a mis au point la première cellule fonctionnelle. Elle est à base de sélénium et d'or, elle présentait un rendement d'environ 1% [18].
- En **1957**, trois chercheurs Américains : CHAPIN, PEARSON et PRINCE, ont mis au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites [19].
- En **1958**, une cellule avec un rendement de 9 % a été mise au point. Ce qui a permis d'alimenter les premiers satellites envoyés dans l'espace avec ces cellules solaires.
- En **1973**, la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques a été construite à l'université de DELAWARE.
- En **1983**, La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque a parcourue une distance de 4000 km en Australie [19].
- Au début des années 80, que la technologie photovoltaïque a connu une période de plein essor partout dans le monde.

Aujourd'hui, la technologie du silicium domine le marché de la conversion photovoltaïque d'environ 90% de la production des panneaux solaires [20].

Actuellement, le rendement de la conversion à travers via les cellules solaires à base du silicium atteint 13 et 16 %, tandis que le rendement record dans les laboratoires est compris entre 20 et 25% [21].

I.4. Modules photovoltaïques

Les modules photovoltaïques (PV) sont des dispositifs qui peuvent convertir la lumière du soleil en électricité sans aucune autre source d'énergie, ils peuvent être constitués de cellules solaires fabriquées par des matériaux semi-conducteurs [22].

Il existe un grand nombre de cellules photovoltaïques qui peut être partagé en trois grandes familles selon les technologies utilisées. Les principales technologies industrialisées en quantité à ce jour sont :

- Cellule mono ou polycristalline (plus de 80% de la production mondiale) ;
- Cellule à base de couche mince ;
- Cellule organique.

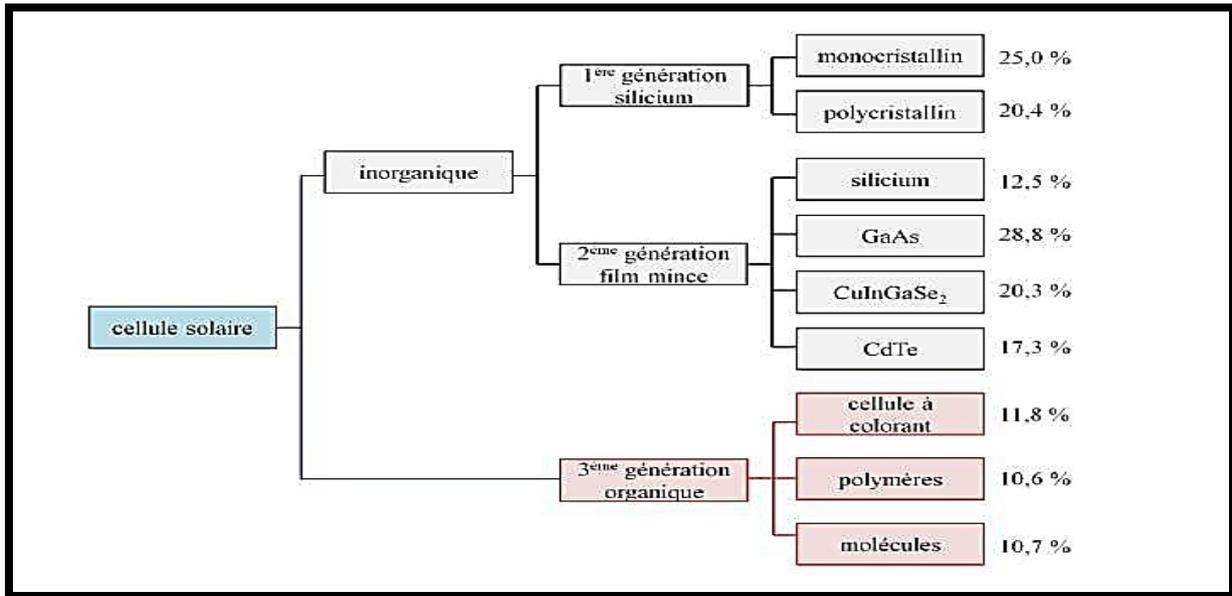


Figure I.3. Différentes classes de matériaux utilisés pour la fabrication des cellules photovoltaïques avec leur rendement obtenu au laboratoire [23].

Nous citons quelques exemples de cellules:

a) Technologie de la deuxième génération à base de couche-mince

Les premiers essais de couches minces remontent au milieu du XX^{ème} siècle avec de fins dépôts sur cristaux massifs puis finalement des structures complètement à base de couches minces [24].

Ces technologies reposent sur des matériaux possédant un fort coefficient d'absorption du spectre solaire, elles promettent un avenir prometteur vu leur croissance importante ces dernières années.

b) Cellules amorphes

Les cellules amorphes sont à base d'un matériau composé de silicium hydrogéné (état non cristallin) déposé sur un substrat de verre, elles se caractérisent par un fort coefficient d'absorption, et sont souvent utilisées dans de petits produits de consommation tel que des calculatrices solaires ou encore des montres. L'avantage de ces dernières est le fonctionnement avec un éclairage faible (même par temps couvert ou à l'intérieur d'un bâtiment). Leur rendement est assez faible de 5% à 8% voir jusqu'à 13% en laboratoire. Elles ne nécessitent que de très faibles épaisseurs de silicium, en plus de leur coût peu élevé.

c) Tellurure de Cadmium (CdTe)

Il s'agit d'une technologie extrêmement prometteuse, permettant d'obtenir des rendements tout à fait convenables (16,5% en laboratoire). De part, une bande interdite de 1,45eV parfaitement adaptée au spectre solaire et un très fort coefficient d'absorption, seule une couche de 2 μm est nécessaire pour obtenir un matériau très opaque et absorbant une grande partie du spectre solaire. Cependant la limite principale au déploiement de grande ampleur de cette technologie reste la toxicité du cadmium [25].

d) Cuivre indium sélénium (CIS) / Cuivre indium Gallium sélénium (CIGS)

Cette filière présente un fort potentiel de développement dans le futur (jusqu'à 20% de rendement en laboratoire). Cependant, les matériaux nécessaires à la fabrication de ce type de cellules ne sont pas disponibles en grandes quantités.

e) Technologie de la troisième génération : Les cellules organiques

Apparues dans les années 1990, les cellules organiques font aujourd'hui l'objet d'un sujet d'étude très actif en laboratoire ; ce sont des cellules photovoltaïques dont, au moins, la couche active est constituée de molécules organiques. Il en existe principalement deux types : les cellules photovoltaïques organiques moléculaires et les cellules photovoltaïques organiques en polymères.

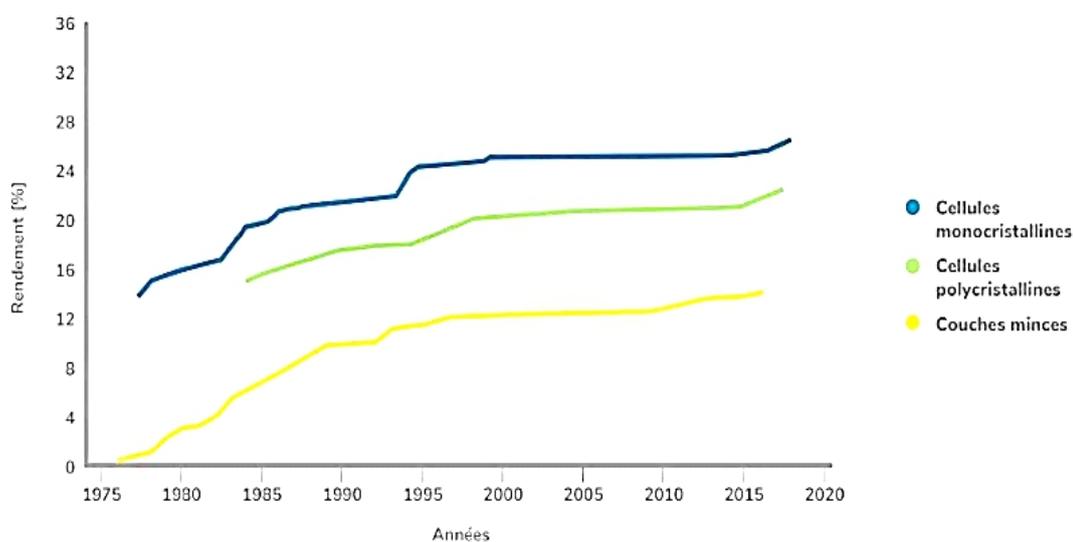


Figure.I.4. Évolution des rendements des différentes technologies photovoltaïques [26].

Dans notre cas, nous allons nous intéresser à la cellule en silicium polycristallin dont nous allons détailler les étapes de sa production.

I.5. Étapes de production la cellule en silicium

Considérée comme la technologie photovoltaïque la plus efficace et la plus dominante, la première génération comprend le monocristallin et le polycristallin. Le silicium monocristallin reste encore plus cher que le silicium polycristallin mais permet d'obtenir un rendement plus élevé, d'environ 19,8 % contre 24,7% de rendement au laboratoire [27].

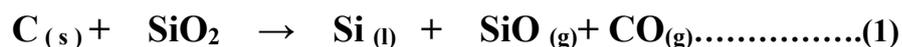
La production des cellules photovoltaïques est effectuée en cinq étapes [28]:

- Extraction de silicium ;
- Purification de silicium ;
- Cristallisation de silicium et formation de lingot ;
- Découpage de lingot de silicium en wafers ;
- Traitement des wafers et obtention des cellules solaires.

I.5.1. Extraction de silicium

Le silicium est le deuxième élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il se trouve généralement dans le sable ou le quartz sous forme de dioxyde de silicium et de silicates. Il est utilisé d'environ 90 % des installations photovoltaïques dans le monde, où il représente environ la moitié du coût des panneaux photovoltaïques [29].

L'extraction de silicium est effectuée par la réduction carbothermique du silicate dans un four à arc électriques, Dans ce processus, une grande quantité d'énergie électrique brise la liaison silicium-oxygène dans le dioxyde de silicium (SiO₂) par une réaction endothermique avec le carbone selon la réaction suivante :



Le Si fondu avec les impuretés est retiré du fond du four tandis que le CO et les particules fines de SiO s'échappent avec le flux de gaz. Le silicium obtenu est de grade métallurgique avec une pureté de 98,5% [30].

I.5.2. Purification de silicium

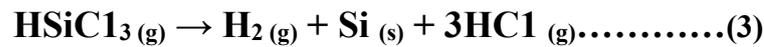
Le silicium extrait de la nature, n'est pas assez pur pour application photovoltaïque, sa purification est une nécessité pour une pureté de 99,9999%. Pour sa purification, différents procédés sont utilisés :

➤ **Procédé de Siemens**

Le procédé siemens est le plus utilisé pour purifier le silicium de grade métallurgique vers le grade solaire. Le silicium de qualité métallurgique est chloré sans utiliser de catalyseur pour former du trichlorosilane à : 300°C et 1 bar [31], selon la réaction suivante :



Le trichlorosilane est soumis à une purification par distillation fractionnée. Le SiHCl₃ de haute pureté est ensuite vaporisé, dilué avec de l'hydrogène de haute pureté à 1100°C et introduit dans les réacteurs de dépôt, où du silicium pur est formé par la réaction suivante [30]:



La figure I.5 schématise le processus de siemens.

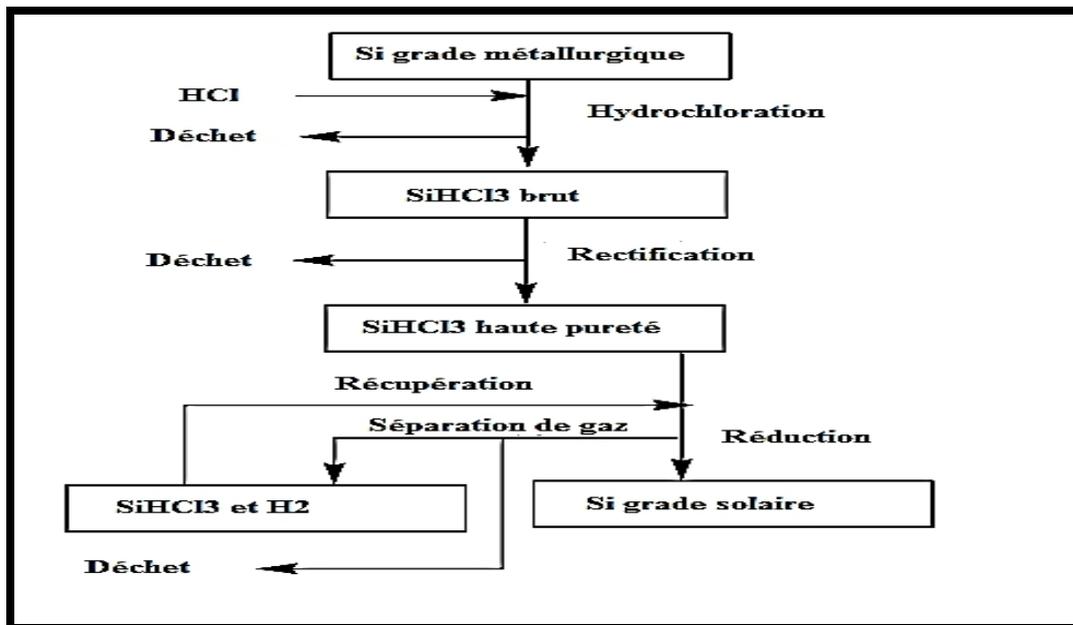


Figure I.5. Procédé de Siemens [32].

I.5.3. Formation de lingot

Pour la fabrication de lingot, le silicium est fondu dans un four puis il est solidifié à l'aide diverses techniques, citons:

➤ Procédé de Polix

Le Procédé de Polix est une technique de fabrication du silicium polycristallin par solidification directionnelle. La charge de silicium est mise dans un creuset en silice revêtu par une couche de nitrure de silicium Si_3N_4 , agent de démoulage pour éviter le collage de silicium liquide avec le creuset [33]. La cristallisation de silicium est constituée de trois étapes : la fusion à $1430^{\circ}C$, la solidification et à la fin le refroidissement.

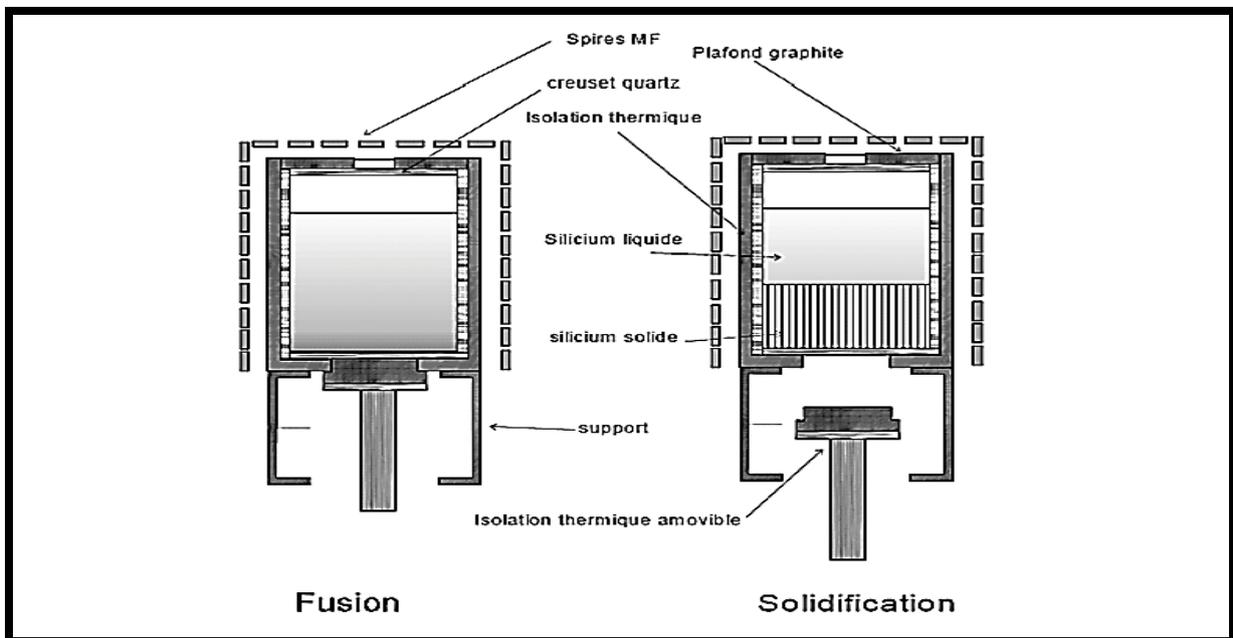


Figure.I.6. Procédé POLIX pour la solidification unidirectionnelle du silicium polycristallin [33].

➤ Procédé de Czochralski

Le silicium est mis à l'état fondu dans un creuset en quartz, et maintenu liquide à l'aide d'un élément chauffant. Lorsque la surface est à la température limite de solidification, on y plonge un germe monocristallin, le silicium se solidifie sur le germe en gardant la même orientation cristallographique. On tire lentement le germe vers le haut, avec un mouvement de rotation, tout en contrôlant minutieusement la température et la vitesse, à la fin, on obtient un lingot circulaire uniforme de silicium monocristallin d'une couleur grise [3,34].

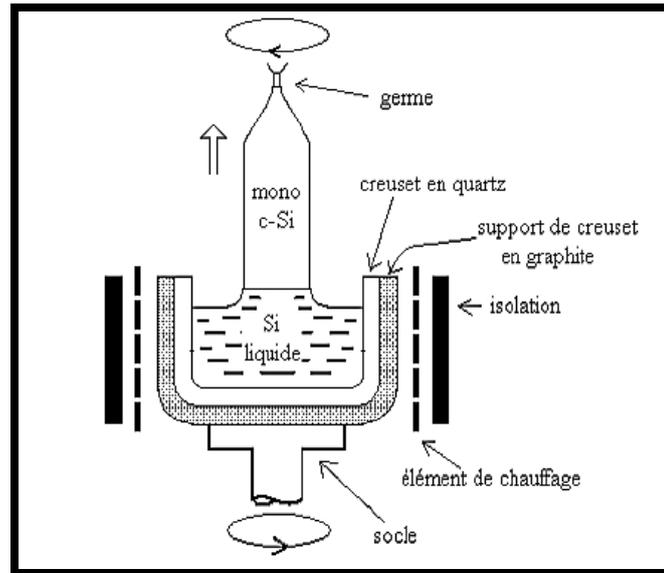


Figure I.7. Méthode de CZOCHRALSKI [35].

I.5.4. Briquettes de silicium

Le lingot obtenu est découpé à l'aide d'une scie à fil diamanté DWS (*Diamond wire sawing*) pour obtenir des briquettes. Dans cette technique, les grains abrasifs de diamant de diamètre 8-10 microns sont fixés sur un fil d'acier central par galvanoplastie de deux couches de nickel ou par électro-placage d'une résine, comme le montre la figure I.8.

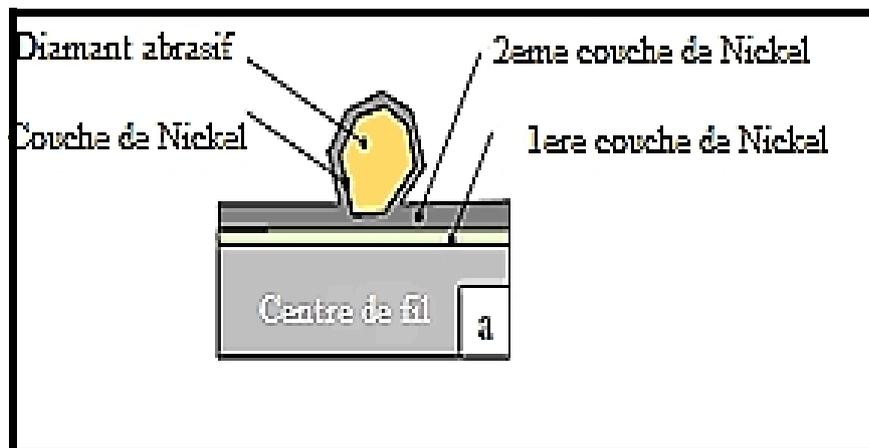


Figure I.8. Schéma d'un fil diamanté [11,36,37].

Les particules de diamant jouent un rôle prépondérant dans la fabrication des plaquettes de silicium, en raison de la meilleure qualité et la réduction des déchets de silicium. Au cours de processus du sciage, les lingots de Si cristallin sont découpés par le fil diamanté. Un liquide de refroidissement à base d'eau est introduit pour faciliter le découpage [38].

Cependant, le rejet engendré dans cette est étape constitué de:

- L'eau qui est utilisé pour baisser la température lors du sciage ;
- Des fragments métalliques qui peuvent provenir du fil de sciage ;
- Le silicium qui provient du lingot lors du découpage.

L'image de la figure *I.9* montre la briquette fabriquée par CRTSE.



Figure I.9. Image de briquette du CRTSE.

I.5.5. Plaquettes de silicium

Les plaquettes en silicium sont obtenues par le sciage des lingots de silicium en wafers par le sciage à fil métallique MWSS (*Multi-Wire Slurry Sawing*). La figure *I.10* montre l'image de plaquette produite par CRTSE.



Figure I.10. Image de plaquette du CRTSE.

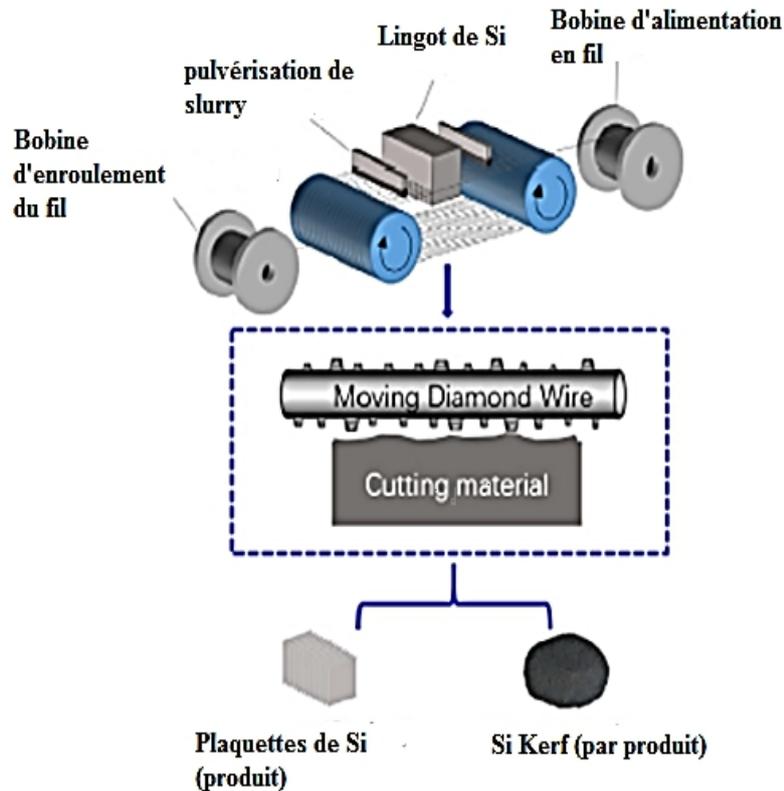


Figure I.11. Procédé de sciage par DWS [39].

Le sciage par le fil métallique (MWSS) consiste à découper les briquettes de silicium en plaquettes par l'action abrasive des particules de carbure de silicium (SiC) suspendues dans une boue à base de polyéthylène glycol (PEG). Ce mélange de lubrifiant et des éléments abrasifs est amené par des buses sur une toile métallique en acier inoxydable et transportée par le fil en mouvement, comme le montre l'image de la nappe de fil métallique prise du CRTSE ainsi que l'image représentatif regroupées dans la figure I.12 [39].



Figure I.12. La toile métallique d'une scie utilisée au CRTSE.

La figure 1.13 schématise le rôle des particules abrasives (SiC) dans le découpage des lingots en contact avec le fil d'acier [39].

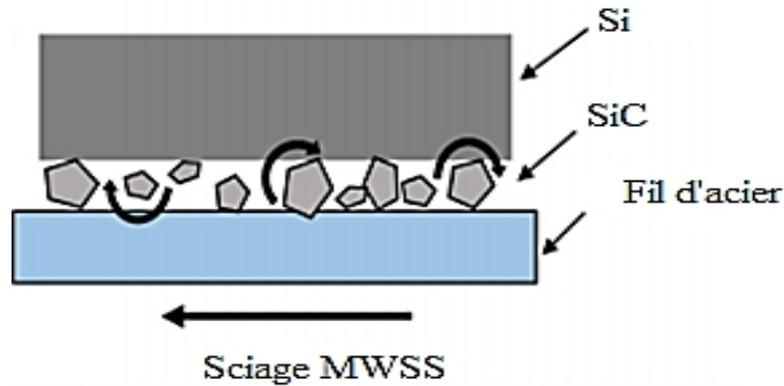


Figure 1.13. Principe de découpage par le fil métallique (MWSS) [39].

I.5.6. Traitement de wafers et obtention des cellules solaires

Les plaquettes vont subir différents types de traitement pour convertir l'énergie solaire en électricité.

a. Dopage du silicium

Les wafers de silicium obtenus sont introduits dans un réacteur de croissance dans lequel va se dérouler l'étape de dopage afin de réaliser la jonction P-N et augmenter la conductivité du semi-conducteur. Il existe deux types de dopage : le type N (Négatif) et le type P (Positif). Le dopage de type N consiste à ajouter un atome de phosphore au sein de la structure cristalline du silicium et le dopage de type P consiste à ajouter un atome de bore au sein de la structure cristalline du silicium.

Le dopage consiste à introduire de façon contrôlée des impuretés spécifiques dans un cristal intrinsèque pour modifier ces propriétés électriques. Le semi-conducteur dopé est alors appelé « semi-conducteur extrinsèque » [40].

b. Décapage

Les plaques dopées sont décapées dans un bain chimique afin d'éliminer les défauts superficiels créés par le sciage. Les bains souvent utilisés sont des bains acides à base d'acide fluorhydrique (HF), d'acide acétique (CH_3COOH) et d'acide nitrique (HNO_3) [41].

c. Texturation

La texturation de la surface en petites pyramides ou entonnoirs permet d'améliorer la collecte des photons dans toutes les directions en réduisant la réflexion. Cette texturation s'effectue par gravure sélective et par un bain alcalin de soude (NaOH) ou de potasse (KOH) avec des additifs organiques du type alcool isopropylique (IPA) [41].

d. Métallisation

Les contacts électriques sont des métaux déposés en face avant (électrode -) et en face arrière (électrode +). Ces contacts sont déposés par la sérigraphie d'argent en face avant et d'aluminium en face arrière par frittage de pâtes métalliques.

Les cellules photovoltaïques ainsi finies sont assemblées entre elles (en série et/ou en parallèle) et encapsulées pour devenir un module solaire photovoltaïque pouvant fonctionner pendant plus de 20 ans [42].

La figure I.14 récapitule les étapes de la production des cellules solaire en silicium.

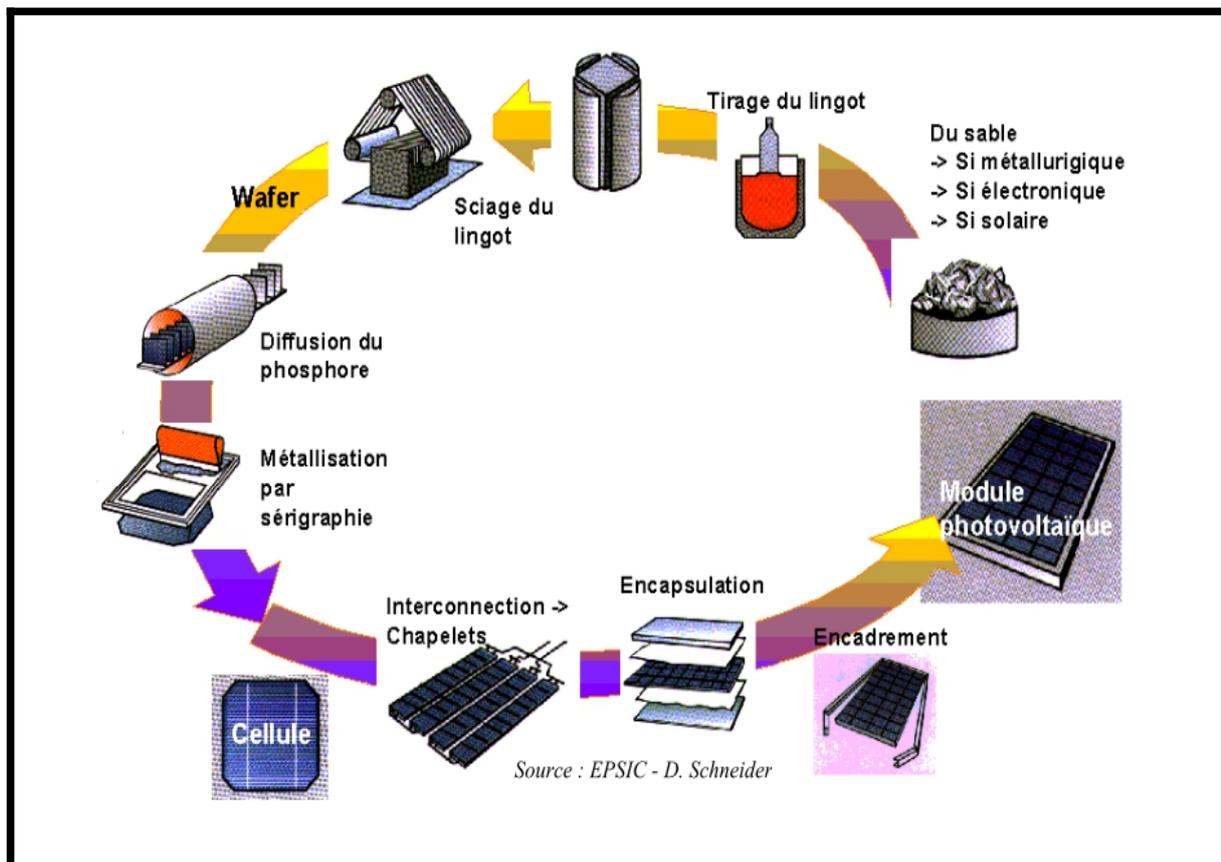


Figure I.14. Fabrication des cellules photovoltaïques [43].

I.6. Rejets engendrés lors de la fabrication des cellules PV

L'industrie photovoltaïque génère des rejets, résultants principalement de la phase de découpage, qui ne peuvent pas être ignorés et leur impact sur l'environnement devient de plus en plus inquiétant. Le tableau ci-dessous regroupe les principaux composés chimiques utilisés lors de la fabrication du silicium photovoltaïques [44].

Tableau I.1. Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin [44].

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

I.7. Rejet engendré lors l'étape de découpage

Lors de découpage de lingot par MWSS, le carbure de silicium pénètre avec le fil métallique la surface de lingot, ce qui va engendrer des fins copeaux de silicium pur emporté avec l'excès de lubrifiant et carbure de silicium. Un rejet huileux est ainsi obtenu et peut contenir :

- Plus de 40% de Silicium ;
- Des particules abrasives de SiC ;
- Des fragments métalliques issus de l'érosion de fil métallique ;
- Une solution de polyéthylène glycol (PEG).

Le silicium contenu dans le rejet est une source potentielle de silicium qualité solaire, afin de le récupérer, plusieurs étapes de purification sont suivies, l'élimination de la phase huileuse est une étape primordiale. Des fragments métalliques sont présents dans le rejet, citons : Fe, Al, Ni, Cu, Mg, etc. La présence de ces métaux rend le processus de récupération de Si difficile et dégradent les performances du Si et SiC réutilisés. La présence du fer dans le Si récupéré réduit la durée de vie des cellules solaires [45]. Toutefois, Le déchet de silicium du sciage (DWS) se présente sous la forme de débris ou de flocons ou de paillettes, à base de silicium grade solaire, il contient des impuretés métalliques comme : Al, Fe, Ni, Mg, Ca, etc. Ils sont issus de fil diamanté, le Ni est un agent de revêtement de fil pour minimiser son érosion [2].

Par conséquent, différentes eaux usagées sont produites. Ces eaux usagées contiennent [2]:

- Les acides et bases inorganiques tels HF, HNO₃, HCl, NH₃ et NaOH sont traités par lavage des gaz ;
- Les vapeurs de solvants sont condensées puis brûlées ; les gaz à effet de serre du type CF₄ sont craqués à haute température (>1100°C) afin de les décomposer en éléments qui peuvent être traités dans une tour de lavage ;
- Le fluide de coupe des plaques, appelé slurry, est un mélange de solvant organique PEG (Glycol polyéthylène) et d'abrasif sous forme de microbilles de carbure de silicium SiC, dont la fabrication est énergivore.

I.8. Présentation les composants du rejet

I.8.1. Silicium

Le silicium est un semi-conducteur qui appartient au groupe IV du tableau périodique. C'est un élément de la série chimique des métalloïdes, du groupe des cristallogènes dans le tableau périodique.

Il est de couleur gris foncé avec des reflets métalliques bleutés. Sa structure cristalline est du type cubique diamant.



Figure I.15. Image des grains de silicium pur utilisés au CRTSE.

Le caractère localisé des liaisons covalentes fait que le Si peut être isolant, il est bien connu également comme conducteur. Le caractère isolant du silicium fait qu'il ne présente pas de couplage électromagnétique à température ambiante [46]. Le tableau I.2 regroupe les propriétés du silicium.

Tableau I.2. Propriétés physiques du silicium [46].

Propriétés	Point de fusion	Point d'ébullition	Énergie de fusion	Énergie d'évaporation	Volume molaire
Valeurs	1414° C	2223°C	50,55 Kj/mol	384,22 Kj/mol	$12,6 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{M}$
Propriétés	Pression de vapeur	Chaleur massique	Conductivité thermique	Densité	Indice de réfraction
Valeurs	4,77 Pa	700 j/Kg.K	148 w/m.k	2,328 g/cm ³	3,44

Actuellement les matériaux utilisés pour l'énergie photovoltaïque se distinguent suivant quatre branches principales :

- Le silicium monocristallin ;
- Le silicium multicristallin ;
- Le silicium polycristallin ;
- Le silicium amorphe, etc.

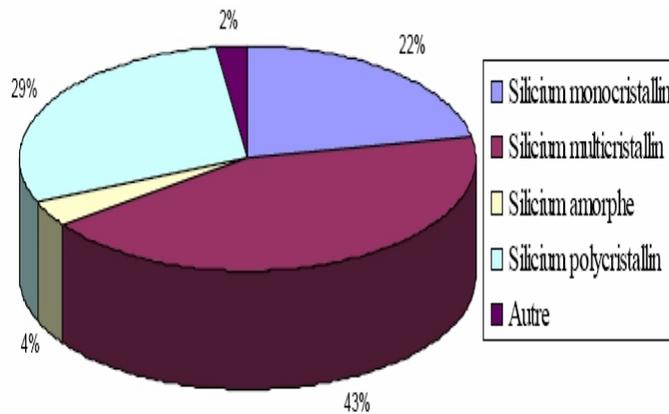
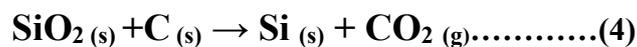


Figure I.16. Répartition en pourcentage de différentes filières de produits photovoltaïques produites en 2015[46].

Le silicium cristallin et multicristallin représente l'écrasante majorité du marché des cellules photovoltaïques. Le silicium est un matériau abondant à la surface du globe et non toxique ; de plus, grâce au développement de l'industrie micro-électrique, les propriétés et les procédés de transformation du silicium sont assez bien connus : oxyde naturel (SiO₂) présentant d'excellentes propriétés isolantes. La mise en forme du silicium se décline sous des formes variées qui sont sources de filières technologiques différentes [47].

La production du silicium exige beaucoup d'énergie et d'opérations [48]:

- On part de l'oxyde SiO₂ sous forme de sable, quartz ou galet qui doit être réduit :



- La silice est mélangée avec un réducteur tel que le coke, et porté à très haute température entre 1 500 et 3 000° C dans des fours à arc.

- Le silicium, recueilli dans des poches, est affiné par injection d'air pour éliminer les traces d'aluminium et de calcium, puis coulé ou granulé.
- En production secondaire une très fine poussière de silicium est oxydée en silice ultra-fine.
- Le silicium obtenu est de qualité métallurgique (98 %).
- Pour passer au silicium ultra-pur, on l'attaque par l'acide chlorhydrique qui conduit au trichlorosilane (SiHCl_3) qui est purifié par distillations successives, puis décomposé sous hydrogène à 950 °C.
- Le silicium pur est ensuite fondu sous vide à 1 500 °C, en salle blanche : à la surface du liquide, on introduit un germe cristallin qu'on tire doucement pour former un monocristal de silicium qualité photovoltaïque (*Procédé Czochralski*). C'est ce monocristal qui est ensuite scié en tranches de 0,2 mm sous forme des plaquettes (*wafers*).

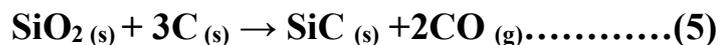
I.8.2. Carbure de silicium

Le carbure de silicium (SiC) est un minérale essentiellement artificiel, il a une masse molaire de 40, il est d'une grande dureté, c'est un bon conducteur thermique et électrique, il possède une exceptionnelle résistance au choc thermique et il est utilisé comme un élément abrasif.



Figure I.17. Carbure de silicium : a) SiC synthétique et b) image des particules du SiC utilisées au CRTSE.

La synthèse du carbure de silicium se fait par réaction à haute température entre la silice et le carbone à 2 500 °C, la réaction globale s'écrit [49]:



Le SiC possède les propriétés suivantes [50]:

- Une très grande dureté ;
- Une excellente conductivité thermique et électrique ;
- Une haute résistance au choc thermique ;
- Une résistance élevée à l'oxydation qui peut aller jusqu'à des températures de l'ordre de 1 400 °C ;
- Un semi-conducteur à large gap qui pouvant supporter des tensions élevées (4 à 5 kV) , et la valeur de l'énergie de bande interdite varie entre (2,2 et 3,3 eV) ;
- Une résistance à la corrosion ;
- Une grande solidité dans un large intervalle de températures (de -270°C à 1800 °C) ;
- Une faible dilatation thermique et faible densité ;

Grâce à ses propriétés équilibrées, le SiC peut être largement exploité dans de nombreux domaines de l'industrie, de l'énergie, de l'environnement, de l'alimentation, ainsi que [51]:

- Équipement pour la recherche pétrolière ;
- Suivit des réactions chimiques ;
- Système de chaleur et de froid ;
- Équipements industriels ;
- Systèmes d'alarme ;
- L'abrasion et la composition des meules ;
- Le ponçage des métaux, du bois ou l'affutage des outils coupants [50].

I.8.3. Polyéthylène glycol (PEG)

Le polyéthylène glycol est un liquide de faible degré de polymérisation, il est utilisé dans l'industrie photovoltaïque comme agent de refroidissement lors du découpage à l'aide d'une scie à fil métallique pour minimiser les frottements, il est mélangé avec du SiC pour faciliter le découpage des briquettes de silicium, il est composé de certains additifs qui sont responsables de la turbidité, il est inodore et incolore [52].

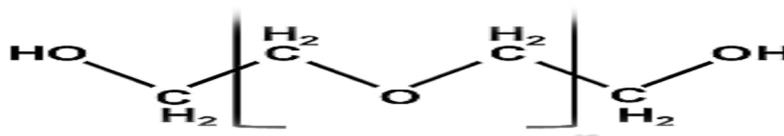


Figure I.18. Formule chimique de polyéthylène glycol.

Les PEG sont nombreux avec autant de propriétés différentes.

- Hydrophile ;
- Absorbent l'humidité ;
- Stabilisent les produits.

Toutefois, le PEG est extrêmement polyvalent, les PEG jouent un rôle très important dans [53]:

- La fabrication photovoltaïque ;
- La formulation des soins ;
- Peut être utilisé comme émulsifiant ou solvant ;
- Humectent les formules contribuant ainsi à la protection des produits contre le dessèchement.

I.8.4. Fragments métalliques

Le rejet photovoltaïque peut contenir des fragments métalliques qui proviennent du fil de sciage qui s'introduisent dans le rejet sous l'effet du PEG et SiC pendant le découpage. Ces fragments peuvent contenir les métaux suivants : le Fer (Fe), Aluminium (Al), le cuivre (Cu), etc. Le recyclage du silicium à haute pureté implique l'élimination des impuretés y compris les fragments métalliques car ces fragments rendent le processus de récupération de Si difficile.

I.9. Impact du rejet de sciage

Les éléments entrants dans la composition du rejet de découpage des plaquettes en silicium, qui ne peut être ni jeté ni brûlé, présentent des risques sur la santé et l'environnement.

La pollution causée par le polyéthylène glycol et les fragments métalliques ont été dénoncés et documentés au cours des dix dernières années.

Il est pourtant aujourd'hui possible de limiter considérablement les impacts environnementaux et de recycler les produits issus des opérations de découpage, ce que font de plus en plus d'entreprises. Les innovations dans les techniques d'extraction ont permis également d'importantes améliorations [54].

I.10. Traitement du rejet de découpages des plaquettes en silicium

L'accumulation du rejet de découpages des plaquettes en silicium rend son traitement une nécessité. De ce fait, plusieurs méthodes ont été développées pour le traitement de ce rejet et la récupération des éléments entrants dans sa composition. Des traitements chimiques, physiques et métallurgiques ont été utilisés, l'ensemble de ces traitements sont récapitulés dans la figure I.19.

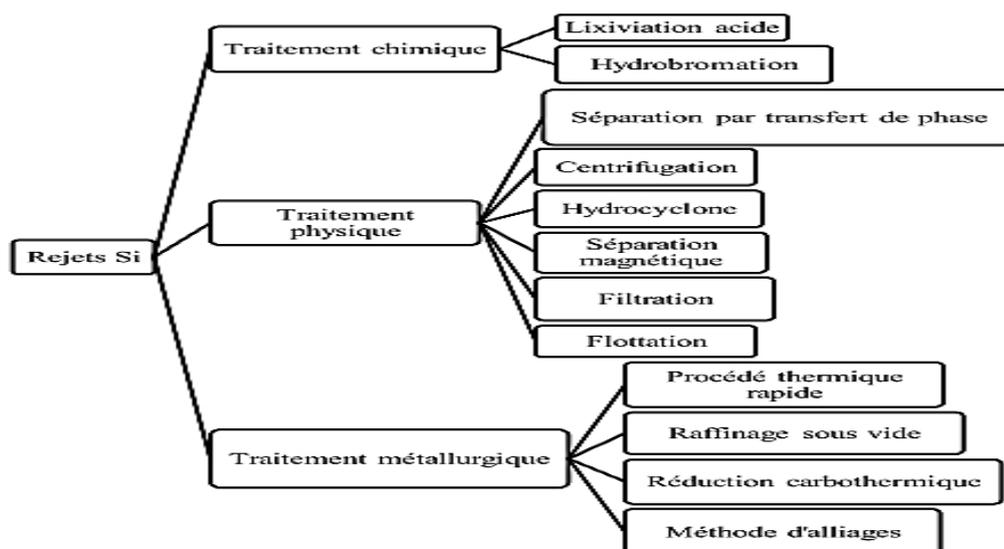


Figure I.19. Classification les différents traitements du rejet de découpage des lingots en silicium.

La première catégorie des procédés du traitement vise la récupération de silicium de haute pureté à partir du rejet, afin de le réutiliser comme matière première dans l'industrie photovoltaïque. Parmi les techniques appliquées, nous citons : la centrifugation à haute gravité, la séparation du mélange Si/SiC par transfert de phase, électrophorèse et sédimentation gravitationnelle, l'hydrobromation, la flottation, le traitement thermique par plasma.

Le recyclage de carbure de silicium, qui est le deuxième composant principal du rejet, est l'une des routes de sa valorisation. Parmi les procédés proposés : la sédimentation physique, la bromuration avec du HBr et la carbo-réduction thermique.

Parmi les procédés proposés pour la récupération du lubrifiant (PEG) : l'ultrafiltration et la dissolution du PEG dans l'acétone.

Pour éliminer les impuretés métalliques issues des fils de sciage et qui rendent le procédé de séparation du mélange Si/SiC difficile, des techniques d'élimination ont été étudiées, à savoir : la séparation électrocinétique, la lixiviation acide et la séparation magnétique [12,13].

I.11. Secteurs d'applications

- **Domaine spatial** : les premières utilisations de cellules solaires pour des engins spatiaux (satellites, navettes, etc) remontent aux années soixante ;
- **Télécommunications** : Téléphonie rurale ;
- **Sites isolés** : Parcs nationaux, forêts, régions isolées, Pompage de l'eau : bétail, irrigation, domiciles, villages, etc ;
- **Bâtiments et toits** ;
- **Acquisition des données** : l'énergie photovoltaïque joue un rôle très important pour les stations isolées d'acquisition des données, vu la haute fiabilité de fonctionnement, l'autonomie, la moindre sensibilité à la foudre, la résistance extrême aux conditions naturelles, la maintenance légère et la longue durée de vie des équipements (25 ans) ;
- **Domaine du transport** : l'éclairage de panneaux, signalisation lumineuse routière et ferroviaire.

I.12. Avantages et inconvénients de l'énergie solaire PV

Actuellement l'énergie solaire photovoltaïque est une technologie qui a fait ses preuves et qui s'annonce très prometteuse pour les affaires. Cette technologie est en mesure d'apporter un changement réel dans les communautés rurales ne bénéficiant pas de l'électricité et de créer une base commerciale pour les entrepreneurs dans des domaines à différentes échelles [55].

a) Avantages

Les systèmes solaires électriques offrent de nombreux avantages :

- Ils sont de fonctionnements sûrs, non polluants et silencieux ;
- Ils sont très fiables et ils n'exigent presque aucun entretien ;
- Ils fonctionnent de façon rentable dans les régions éloignées et dans de nombreuses applications résidentielles et commerciales ;
- Ils sont flexibles et peuvent être élargis à n'importe quel moment pour répondre aux besoins en matière d'électricité ;
- Ils assurent une autonomie accrue ;
- Fonctionnement indépendant du réseau ou du système de secours pendant les pannes d'électricité.

b) Inconvénients

Les limites pratiques des systèmes PV sont les suivantes [56]:

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé ;
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible, de l'ordre de 10-15%, avec une limite théorique pour une cellule de 28%. Les générateurs photovoltaïques ne sont pas compétitifs par rapport au générateur diesel que pour les faibles demandes d'énergie en régions isolées ;
- Tributaire des conditions météorologiques ;
- La nécessité du stockage de l'énergie électrique sous forme chimique, le coût du générateur est accru. Le stockage de l'énergie électrique pose encore de nombreux problèmes.

CHAPITRE II

Protocole expérimental et
techniques d'analyses

II.1. Introduction

Afin de mieux maîtriser le traitement du rejet engendré lors de découpage des plaquettes en silicium, un rejet synthétique a été préparé en se référant à l'étude de Wang [57] et en prenant en considération le protocole adopté par CRTSE pour le découpage.

L'étude du rejet synthétique dont la composition est connue permet de mieux cerner les paramètres influençant l'efficacité du traitement appliqué.

La préparation du rejet synthétique et le broyage de silicium ont été effectués au niveau du laboratoire de Génie Minier de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) et le rejet réel a été récupéré du (CRTSE).

II.2. Préparation du rejet synthétique

Le rejet synthétique a été préparé avec la composition massique équimolaire avec :

- des particules de Si ;
- des particules de SiC ;
- d'huile lubrifiante HS20.

II.2.1. Prétraitement du silicium

Le prétraitement de silicium a pour but de rendre plus efficace l'étape de traitement du rejet synthétisé.

Après la récupération des rebus de silicium, l'échantillon parvenu au laboratoire se présente sous forme de débris issus des opérations de découpage des briquettes en silicium solaire. Les traitements mécaniques qui comportent le concassage, le broyage et le tamisage ont pour but d'obtenir l'échantillon de silicium en fragments de dimensions convenables et représentatifs pour une meilleure réalisation de rejet synthétisé

a. 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.

Pour réduire la taille des particules de silicium, nous avons effectué un concassage à l'aide d'un concasseur, et la taille des particules a été réduite à une valeur inférieure à 5 mm.



Figure II.1. Images illustratives de concasseur utilisé.

b. Broyage

Afin de réduire encore la taille des grains jusqu'à une certaine granulométrie, un broyage a été effectué pendant 30 min dans un broyeur.



Figure II.2. Image de broyeur utilisé (type FRITSCH).

c. Tamisage

Pour obtenir une poudre fine de silicium, nous avons effectué un tamisage pour resquiller que les particules qui ont une taille inférieure à 40 μm , l'opération a été effectuée grâce à un tamis de 40 μm .



Figure II.3. Image de tamis utilisé.

II.3. Dissolution de lubrifiant (PEG)

Pour dissoudre le lubrifiant (PEG), six mélanges ont été préparés, trois sont sacrifiés pour le rejet réel (R1,R2 et R3) et le reste sont sacrifiés pour le rejet synthétisé (S1, S2 et S3). Trois solvants ont été utilisés à différentes concentrations : eau distillée, éthanol et l'acétone. Les concentrations utilisées sont regroupées dans le tableau II.1.

Les mélanges ont été agités pendant une heure, puis ils ont été laissés pendant 7 jours pour une décantation à voie naturelle. Une mesure de pH a été effectuée chaque 24 h pendant 7 jours pour évaluer la stabilité chimique des mélanges réalisés.

	Composition massique		
	Eau distillée	Éthanol	Acétone
Rejet réel	1/1 (R1)	1/1 (R2)	1/1 (R3)
Rejet synthétisé	1/1 (S1)	1/1 (S2)	1/1 (S3)

Tableau II.1. La composition des mélanges rejet/solvant préparés.

II.4. Poudre du rejet

Après la décantation, la phase liquide a été séparée de la phase solide des mélanges réalisés, à l'aide d'une pipette. Ensuite, la phase solide a été séchée dans une étuve comme suit :

- Dans le cas de l'acétone : séchage a été effectué à 70°C ;
- Dans le cas de l'éthanol : séchage a été effectué à 80°C ;
- Dans le cas de l'eau distillée : séchage a été effectué à 100°C.

II.5. Élimination des impuretés métallique par séparation magnétique

Après avoir récupéré la poudre du rejet réel récupéré qui a été lavé avec de l'acétone. Cette dernière a subi la séparation magnétique à voie sèche. En premier lieu nous avons met l'échantillon dans l'alimentateur ensuite nous avons met la partie magnétique dans l'alimentateur et nous avons refait cette opération jusqu'à la stabilisation de poids.

II.6. Plan de travail

Pour une récapitulation, le plan de travail est illustré par l'organigramme représenté dans la figure II.4.

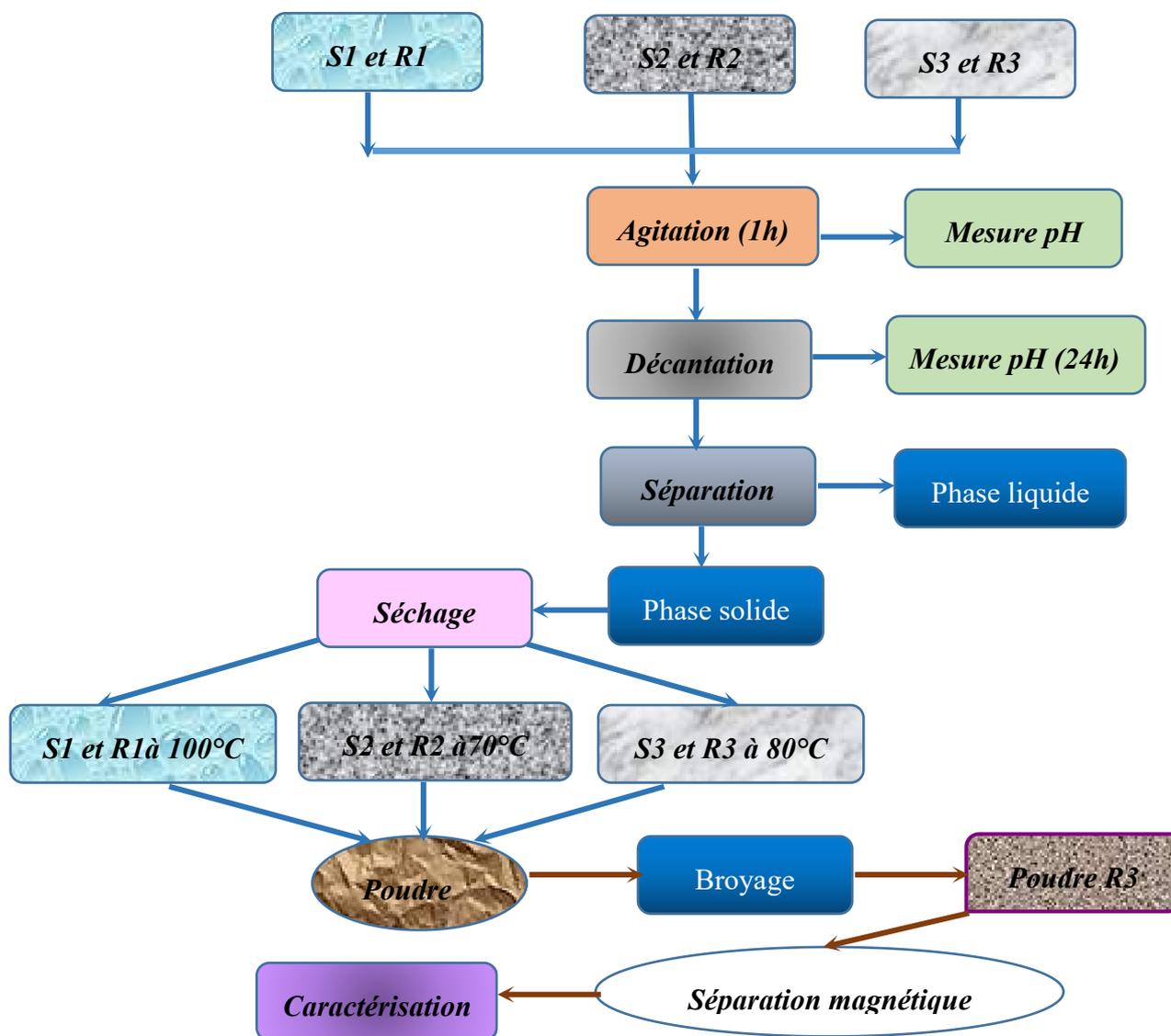


Figure II.4. Plan de travail adopté.

II.7. Techniques d'analyses utilisées

II.7.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR) est un puissant outil d'analyse pour la caractérisation et l'identification de molécules organiques. En mode réflexion totale atténuée, cette spectroscopie permet l'identification de groupements fonctionnels présents sur une épaisseur d'environ 1 μm .

a. Principe de fonctionnement

Lors de l'analyse FTIR-ATR, l'échantillon est maintenu en contact avec un cristal prévu pour permettre une réflexion interne totale. Un rayon infrarouge arrive sur le cristal où le matériau à analyser a été placé étudier. La réflexion interne du rayon dans le cristal crée une onde évanescente qui, à chaque réflexion, continue au-delà de la surface du cristal et pénètre l'échantillon sur environ 1 μm d'épaisseur. La profondeur de pénétration est en fonction de la longueur d'onde, de l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'intérieur du cristal et du matériau du cristal. La FTIR-ATR est une méthode sensible, non destructive et qui peut être utilisée qualitativement et quantitativement.

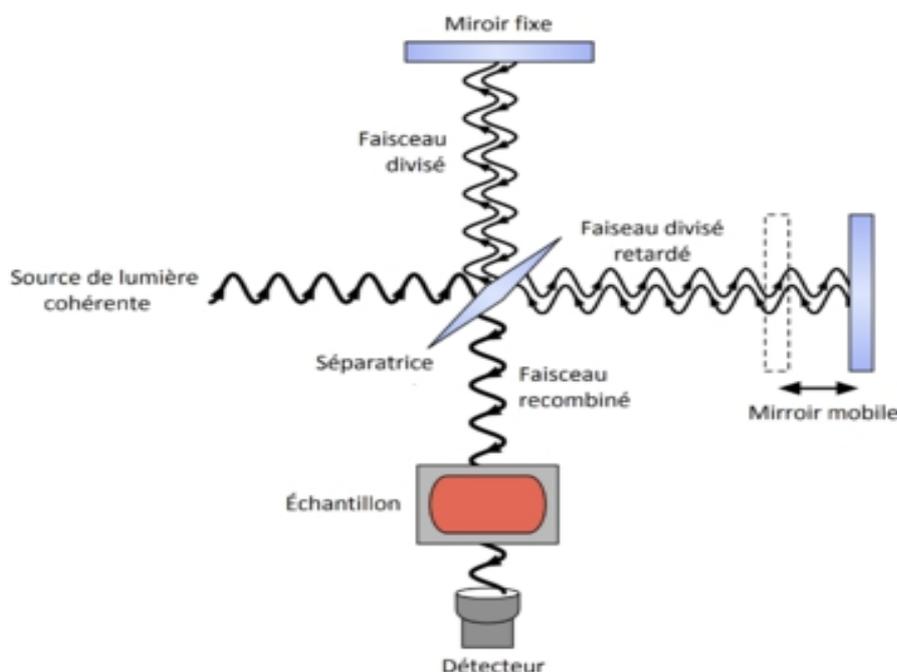


Figure II.5. Mécanisme de FTIR-ATR [58].

II.7.2. Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est un outil d'analyse physico-chimique de milieux très divers (solides ou liquides, organiques ou minéraux, semi-conducteurs ou isolants, etc.) qui nous renseigne sur la structure : liaisons chimiques, arrangement cristallin, symétrie, phase, etc. Elle fournit une identification d'une substance dans un mélange ou un matériau hétérogène. Elle est par conséquent employée dans de larges domaines d'application : chimie, biologie, physique, archéologie, etc.

a. Principe de fonctionnement

Effet Raman provient de la diffusion inélastique d'un faisceau lumineux par un milieu (gaz, liquide ou solide).

La différence d'énergie entre le photon incident de longueur d'onde λ_i et le photon diffusé de longueur d'onde λ_d est exactement égale à l'énergie de vibration (ou de rotation) de la molécule diffusante. Cet échange d'énergie permet sous certaines conditions d'accéder aux différents états d'énergie vibrationnelle (ou rotationnelle) d'une molécule ou d'un réseau cristallin : l'enregistrement de l'intensité de cette lumière diffusée en fonction de la différence d'énergie constitue le spectre Raman

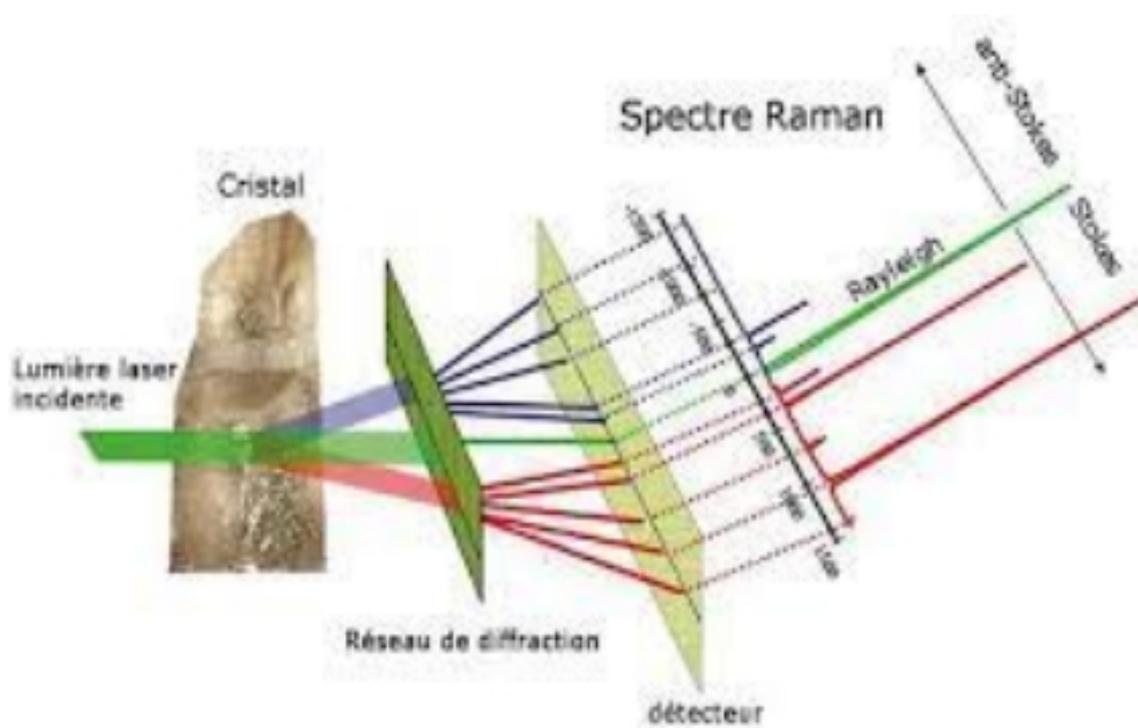


Figure II.6. Mécanisme de la spectrométrie Raman [59].

II.7.3. Diffractomètre des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques, etc.

a. Principe de fonctionnement

Les faisceaux de rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. Ce signal est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifique de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.

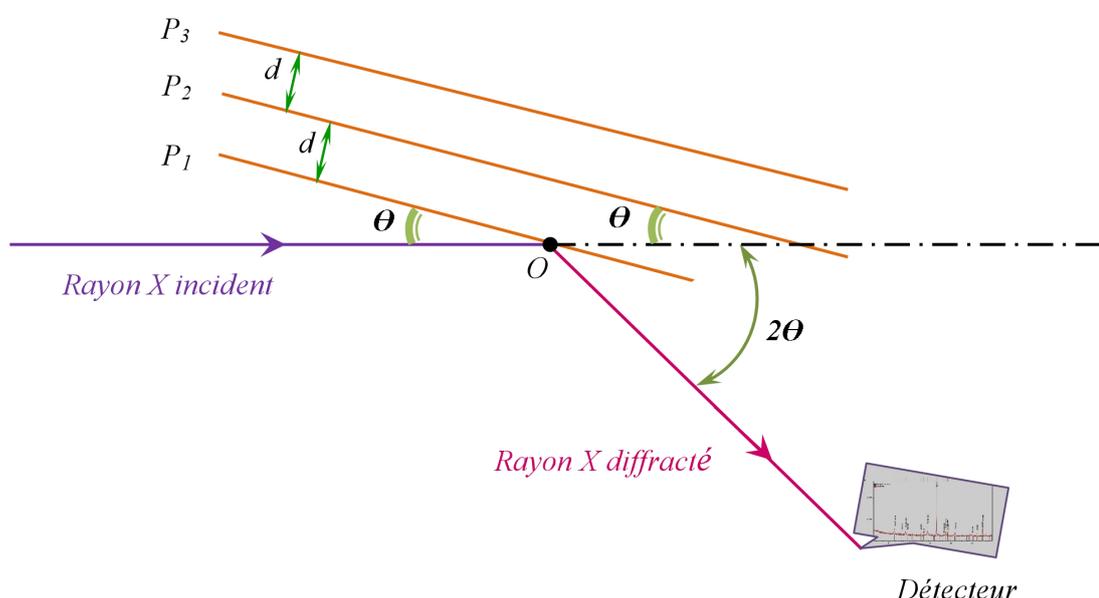


Figure II.7. Schéma de diffraction des rayons X dans un système cristallin.

La diffractométrie des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présentes dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes ;
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes ;
- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle.

II.7.4. Microscope électronique à balayage couplé avec spectromètre à dispersion d'énergie à rayons X (MEB-EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Le MEB utilise un faisceau d'électrons généré par un filament de tungstène chauffé. Ce faisceau est focalisé par des lentilles électromagnétiques, et interagit avec la surface de l'échantillon placé dans la chambre d'analyse.

a. Mode de fonctionnement

Cette chambre d'analyse, dans un MEB classique, est mise sous vide, environ 10–6 mbar (High Vacuum), L'échantillon doit être conducteur ou semi-conducteur, s'il est isolant un effet de charge peut être engendré empêchant l'obtention une bonne image. Pour limiter cela, il est possible de métalliser l'échantillon avec une couche de l'or déposée sur le carbone Au-C (L'or a une grande luminescence et le carbone une faible luminescence).

Quand les électrons du faisceau arrivent sur l'échantillon, ils interagissent avec les atomes et les électrons de l'échantillon. Diverses radiations et particules sont alors émises par l'échantillon, ils sont générés à différentes profondeurs en fonction de la tension du faisceau (peut atteindre 40kV). Les électrons secondaires (SE) montrent la topographie de l'échantillon après détection.

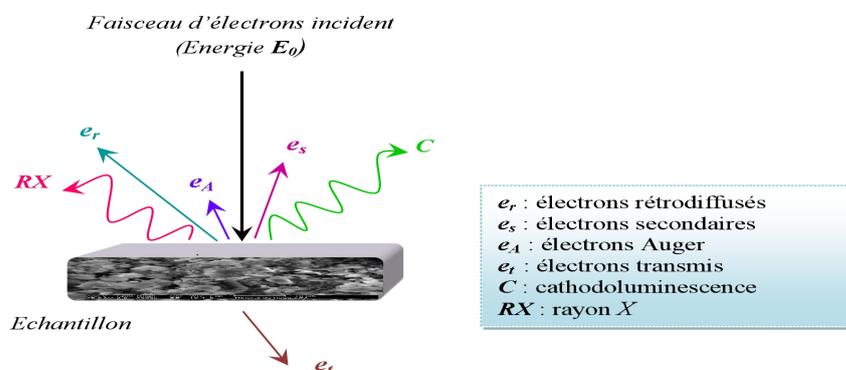


Figure II.8. Schéma de l'interaction : Faisceau d'électrons-Surface de l'échantillon.

Le MEB, utilisé seul, ne donne que des images de l'échantillon. Il est couplé avec une spectroscopie à dispersion d'énergie afin d'effectuer des analyses élémentaires, l'EDS (Energy Dispersion Spectroscopy), C'est la technique la plus rapide. Elle permet d'identifier les atomes présents dans l'échantillon. Mais il y a une limite de détection. Il est nécessaire que l'atome soit présent au moins à 0,1% dans l'échantillon pour qu'il puisse être détecté [60].

II.7.5. Séparation magnétique

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 [61,62].

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

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 [63].

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 [63].

a. 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. Dans notre cas nous nous intéressons au séparateur magnétique à voie sèche.

➤ **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 [61].

CHAPITRE III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons discuter l'effet de la nature du solvant et l'effet du temps de lavage sur le rejet réel ainsi que le rejet synthétisé, en comparant l'aspect de la phase solide obtenue après le séchage. Néanmoins, nous avons étudié la réactivité du solvant avec notre rejet en mesurant le pH. Toutefois, pour valoriser notre travail, nous avons analysé la poudre du rejet obtenue après le séchage en utilisant la caractérisation morphologique et spectroscopique. Enfin, nous avons étudié l'efficacité de la séparation magnétique à voie sèche sur l'élimination des métaux contenus dans le rejet réel.

III.2. Étude du rejet synthétisé

Pour étudier le rejet synthétisé au laboratoire, plusieurs étapes ont été réalisées selon le protocole adopté.

III.2.1. Préparation du silicium

Le silicium utilisé au CRTSE est sous forme de copeaux pour produire le lingot, après le découpage ce dernier, les déchets de lingots ont été récupérés et broyés au niveau du laboratoire de Génie Minier de l'École Nationale Polytechnique (ENP). Un broyage a été réalisé pour réduire la taille de Si jusqu'à $40\mu\text{m}$, les figures *III.1*, *III.2*, *III.3* et *III.4* montrent le silicium obtenu après chaque étape de la préparation mécanique.



Figure III.1. Image du silicium à différente forme.



Figure III.2. Silicium obtenu après concassage.



Figure III.3. Silicium obtenu après broyage.



Figure III.4. Silicium obtenu après tamisage.

III.2. 2. Traitement du rejet synthétisé

Pour étudier le rejet du sciage récupéré du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE), un rejet similaire appelé rejet synthétisé (S) a été préparé au laboratoire avec les éléments intrants dans l'étape de découpage du lingot en plaquettes, ce dernier est un mélange de Si, SiC et PEG. Ce rejet synthétisé a été lavé en utilisant trois solvants ; acétone, éthanol et eau distillée avec selon le protocole adopté. Les mélanges ont été portés sous agitation pendant 1h avec une vitesse de 300 tr/min [13].

Ensuite, ces mélanges ont été laissés pour se décanter pendant 07 jours. Pour étudier le comportement du rejet vis-à-vis le solvant, une mesure de pH a été réalisée chaque 24 h.

Pendant la décantation, deux phases ont été distinguées dans tous les mélanges, une nette distinction a été observée dans le cas du mélange rejet synthétisé/acétone contrairement aux autres mélanges, cela signifie que les particules de ces derniers sont toujours en suspension.

La figure III.5 illustre image des mélanges rejet synthétisé/solvant après 7 jours de décantation.

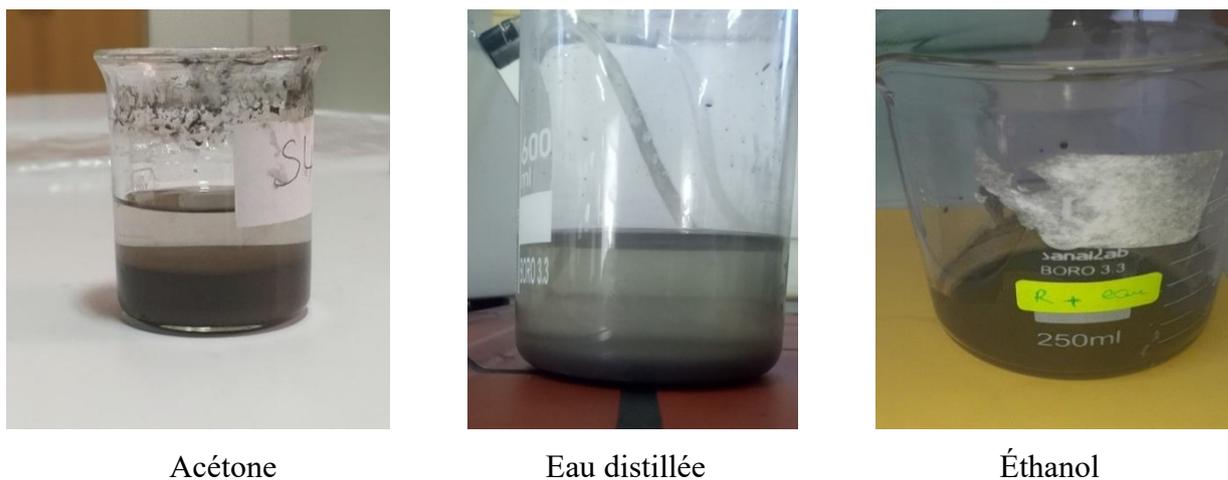


Figure III.5. Image du mélange rejet synthétisé/solvant après la décantation.

III.2.3. Préparation de la poudre du rejet

Après 07 jours de décantation, la phase solide a été séparée de la phase liquide à l'aide d'une pipette. La phase solide obtenue a été séchée dans une étuve pendant 30 min à des températures suivantes :

- A 70 °C : pour le mélange rejet synthétisé/acétone ;
- A 80 °C : pour le mélange rejet synthétisé/éthanol ;
- A 100 °C : pour le mélange rejet synthétisé/eau distillée.

Enfin, la phase solide séchée a été broyée en utilisant un mortier en porcelaine pour réduire la granulométrie comme le montre la figure III.6.



Figure III.6. Broyage de la phase solide.

III.2.4. Effet du solvant sur le rejet synthétisé

Après le séchage, la phase solide obtenue du mélange rejet synthétisé/eau distillée (S1) et rejet synthétisé/éthanol (S2) sont pâteuse, ce qui laisse à supposer que le PEG est toujours présent et il n'a pas été complètement dissout dans ces solvants. Contrairement pour le mélange rejet synthétisé/acétone (S3) dont nous avons obtenu une poudre bien sèche. Cela signifie que le PEG a été complètement dissous dans l'acétone. Donc, ***nous pouvons constater que l'acétone est le solvant approprié pour dissoudre le PEG dans notre rejet synthétisé.***

La figure III.7 montre l'image illustrative de la phase solide obtenue des mélanges : S1, S2 et S3.



Rejet synthétisé/eau



Rejet synthétisé/ éthanol



Rejet synthétisé/ acétone

Figure III.7. Image de la phase solide obtenue des mélanges: S1, S2 et S3.

III.2.5. Mesure de pH

Une mesure de pH des mélanges a été réalisée, chaque 24 h, pendant 7 jours pour étudier la stabilité chimique des mélanges.

La figure III.8 montre la variation du pH de rejet synthétisé avec les trois solvants pendant 7 jours du contact.

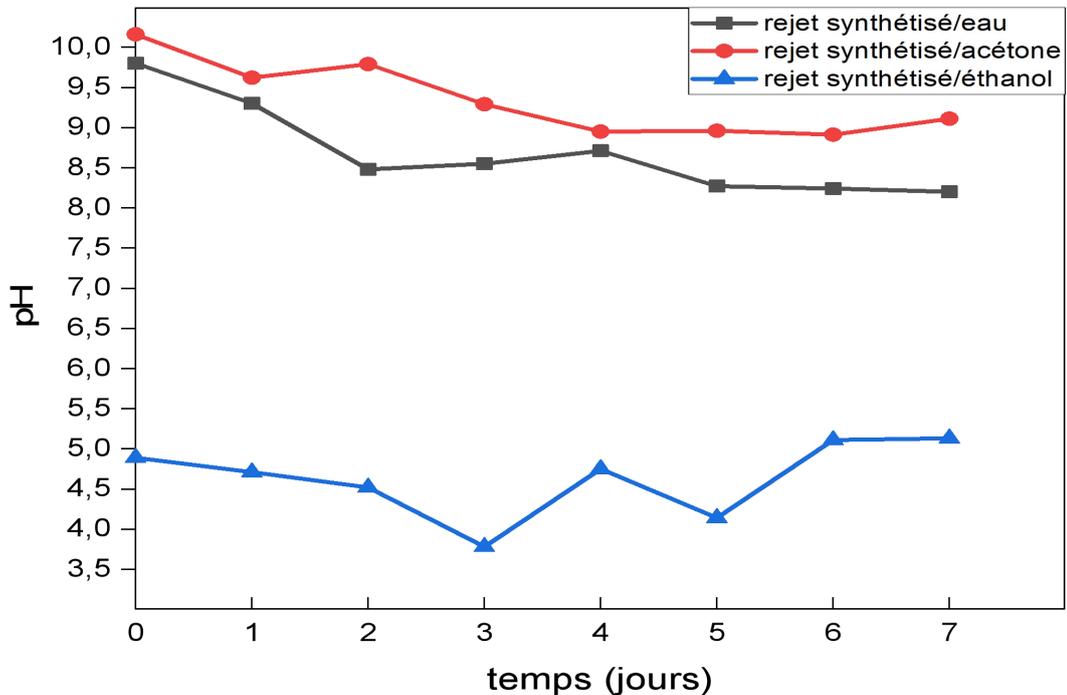


Figure III.8. Variation du pH des mélanges S1, S2 et S3 en fonction du temps.

La figure III.8 montre l'évolution du pH des mélanges : rejet synthétisé/eau distillée, rejet synthétisé/éthanol et rejet synthétisé/acétone au cours du temps. D'après l'allure des courbes, on observe d'abord que le pH des mélanges change au cours du temps.

La courbe du mélange rejet synthétisé/eau est pratiquement stable par rapport aux autres mélanges, la valeur moyenne de ce mélange est d'environ 8,5. Tandis que le mélange S2 est instable, pendant les premiers jours de contact est se comporte comme un mélange acide mais après le 3^{ème} jours, ce mélange a tendance de se neutraliser.

Dans le cas de l'acétone, nous remarquons une augmentation de pH jusqu'au 2^{ème} jour pour atteindre 9,75 puis une nette diminution du pH jusqu'aux 9 dans le 7^{ème} jour. Ce résultat signifie que le mélange est basique pendant les premiers jours du contact. Ce qui mène à conclure qu'il y a eu une instabilité chimique et des réactions entre le rejet et l'acétone et/ou entre les composants du rejet, *cette instabilité peut donner naissances à de nouveaux produits.*

III.3. Étude du rejet réel

Après avoir traité le rejet synthétisé, le même protocole appliqué pour le rejet réel.

Pour dissoudre le PEG, le rejet réel a été mélangé avec les trois solvants : eau distillée, éthanol et acétone, avec le même rapport massique qui égale 1.



Figure III.9. Image illustrative du rejet réel utilisé.

Ces mélanges ont été portés sous agitation de pendant 1 h à une vitesse de 300 trs/min à température ambiante. Une mesure de pH a été prise chaque 24 h pendant 7 jours.

III.3.1. Effet du solvant sur le rejet réel

Après chaque 24h, une mesure de pH a été effectuée pendant 7 jours. La figure III.10 montre la variation du pH pour les trois mélanges.

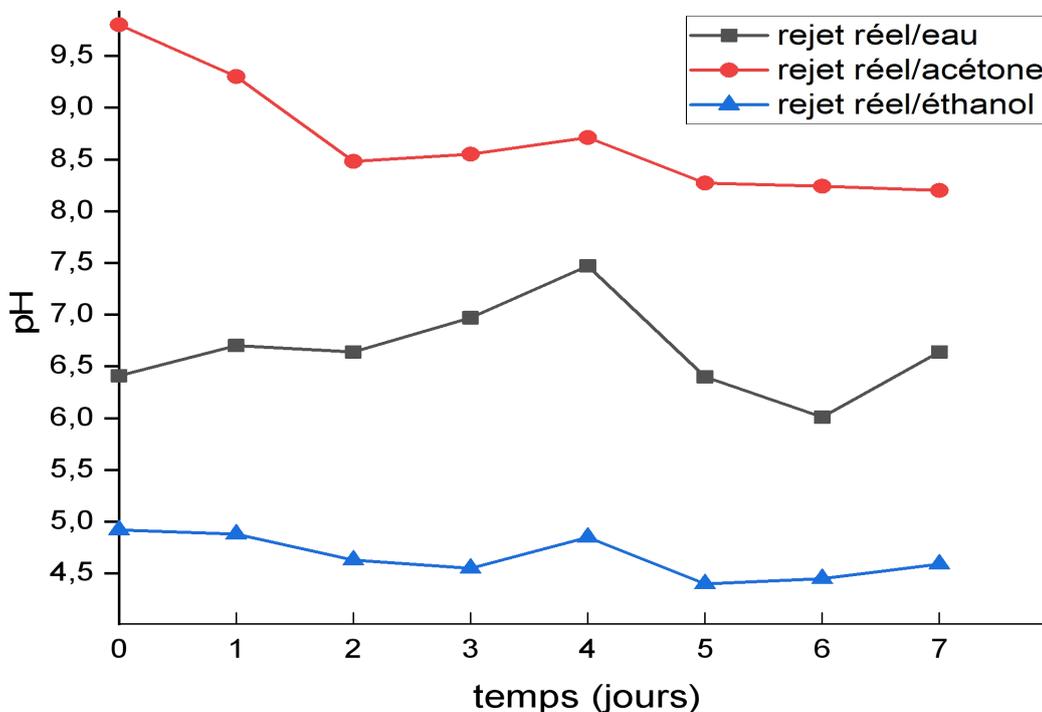


Figure III.10. Variations du pH des mélanges : rejet réel/acétone, rejet réel/eau distillée et rejet/réel/éthanol.

La poudre du mélange obtenue après la dissolution du PEG avec de l'acétone a été caractérisée par Diffraction aux Rayons X (DRX), Spectroscopie FTIR-ATR, Spectroscopie Raman et Microscopie Electronique à Balayage.

III.3.3.1. Etude vibrationnelle

a) Spectroscopie FTIR-ATR

La poudre du R3 a été caractérisée par FTIR-ATR, le spectre obtenu est montré dans la figure III.12, la figure III.13 montre le spectre du rejet R3 dans la gamme de nombre d'onde [1500,1000] cm^{-1} , cet intervalle a été choisi selon l'apparition des pics caractéristiques dans cette zone.

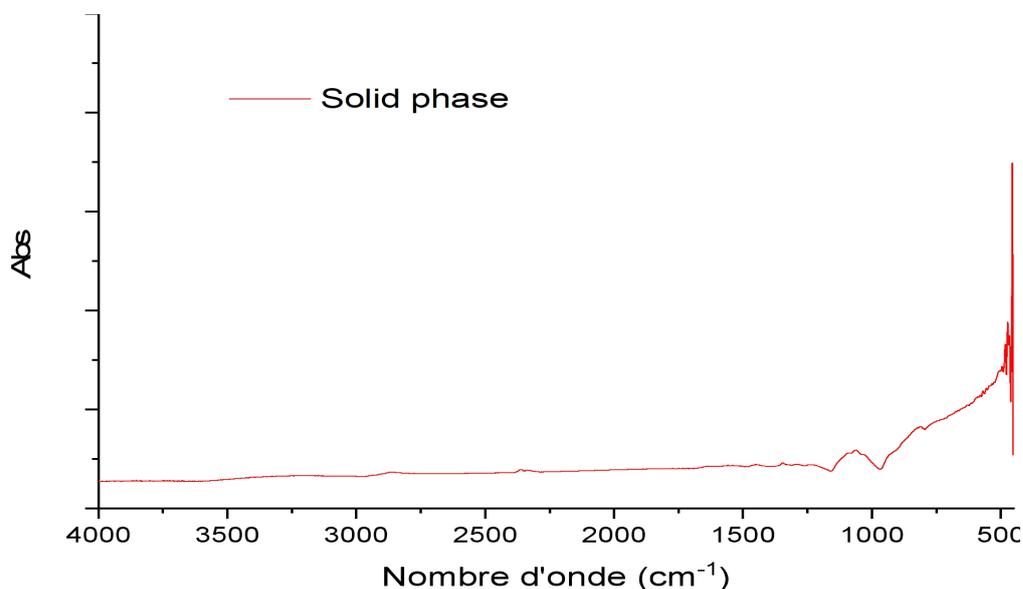


Figure III.12. Spectre FTIR de la poudre du rejet réel.

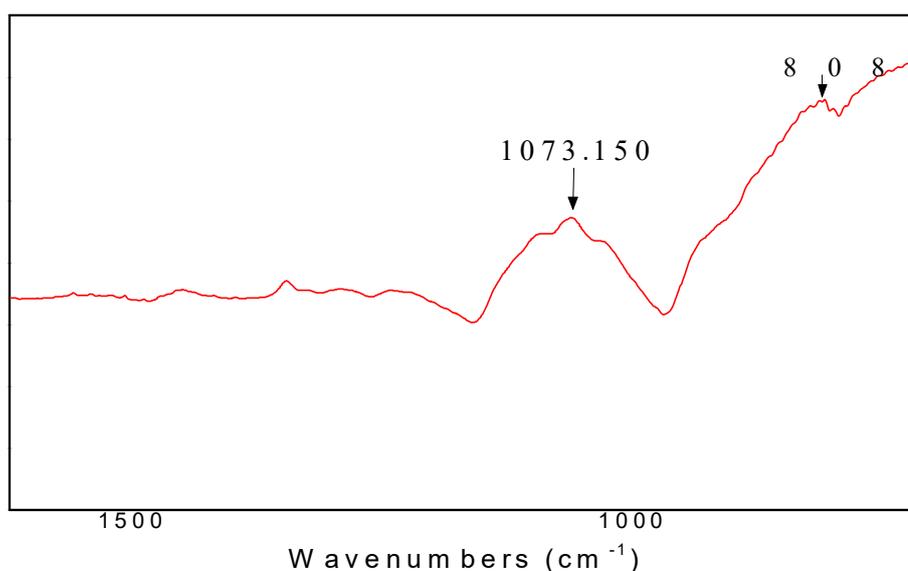


Figure III.13. Spectre FTIR de la poudre du rejet réel R3 pour le nombre d'onde entre 1500 et 1000 cm^{-1} .

Le spectre FTIR montre l'existence de deux pics qui correspondent à:

- Élongation asymétrique du groupe Si - O - Si à $1073,150\text{ cm}^{-1}$.
- Élongation symétrique du groupe Si - O - Si à 808 cm^{-1} .

b) Spectroscopie Raman

La figure III.14 représente le spectre Raman de la poudre de rejet réel /acétone noté R3

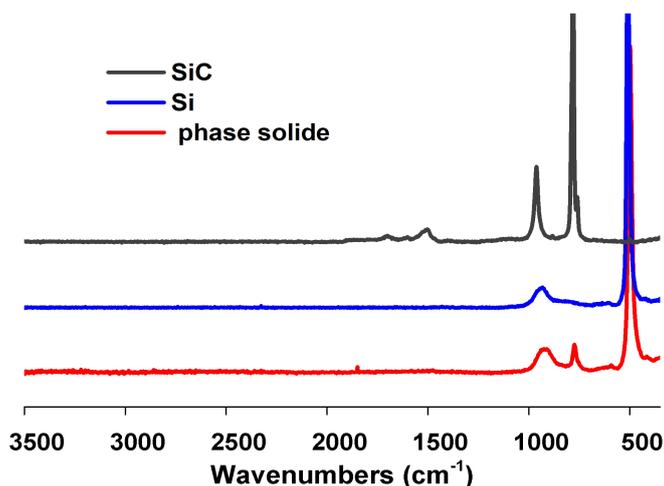


Figure III.14. Spectre Raman de la poudre du rejet réel R3.

La caractérisation Raman de la phase solide du rejet R3 indique la présence le silicium et le carbure de silicium. Tandis qu'un pic est apparu à 1500 cm^{-1} dans le cas de la poudre du solide. Ce qui indique l'existence d'une substance dans le rejet dont sa composition chimique est inconnue, ce qui nous en mène à réaliser l'analyse la DRX.

III.3.3.2. Etude structurale

La figure III.15 montre le diffractogramme DRX de la poudre du rejet réel R3

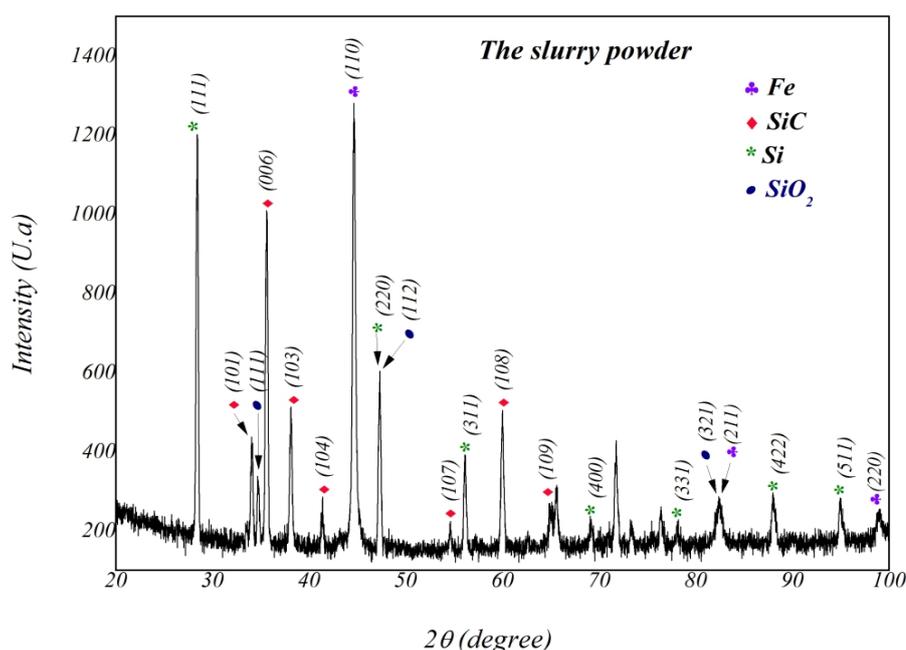


Figure III.15. La DRX de la poudre du rejet réel R3.

Les résultats de l'analyse DRX montre la présence de Si et SiC, en confirmant les résultats Raman, et la présence de SiO₂ ce qui confirme les résultats FTIR-ATR. En plus, il y'a la présence des particules Fe métallique qui proviennent de l'érosion du fil de sciage.

III.3.3.3. Etude morphologique

Afin de déterminer la morphologie de la phase solide du rejet ainsi que sa composition semi-quantitative, nous avons effectué l'analyse MEB-EDX.

La figure III.16 montre l'analyse texturale de la poudre du rejet réel R3

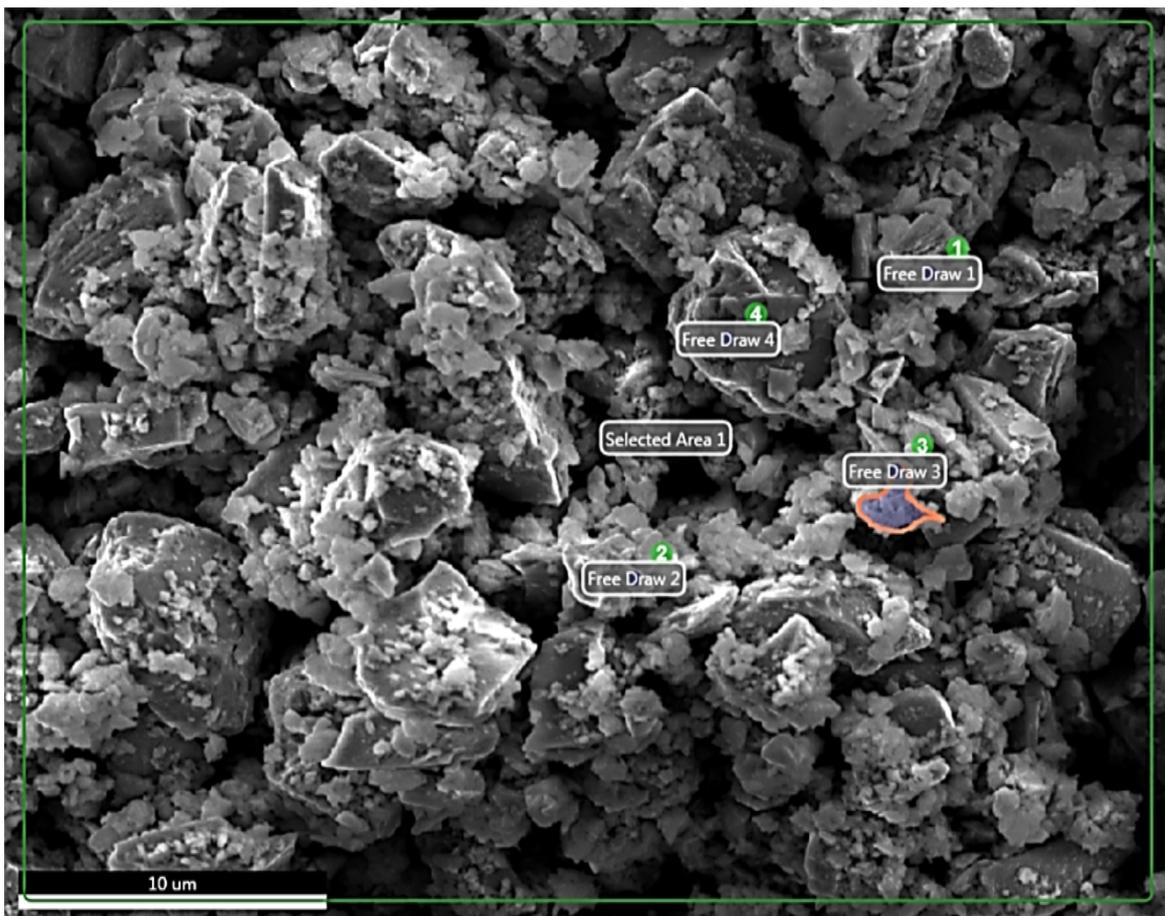


Figure III.16. Image par MEB du la phase solide du rejet R3.

L'image MEB indique la présence de larges particules qui correspond probablement aux particules Si et aux fragments métalliques. Ainsi que la présence d'un nuage qui indique la présence des nanoparticules correspondant au SiO₂.

Selon les résultats de l'analyse EDX, la poudre du rejet contient les impuretés métalliques de : Fe, Cu, Al, Na et Mg qui proviennent du fil de sciage et son revêtement. Les fragments du fer sont les impuretés prédominantes, ce qui est déjà confirmé par la DRX.

Le tableau III.1 représente les résultats obtenus par EDX de la composition de la poudre du rejet R3 dans quatre zones différentes.

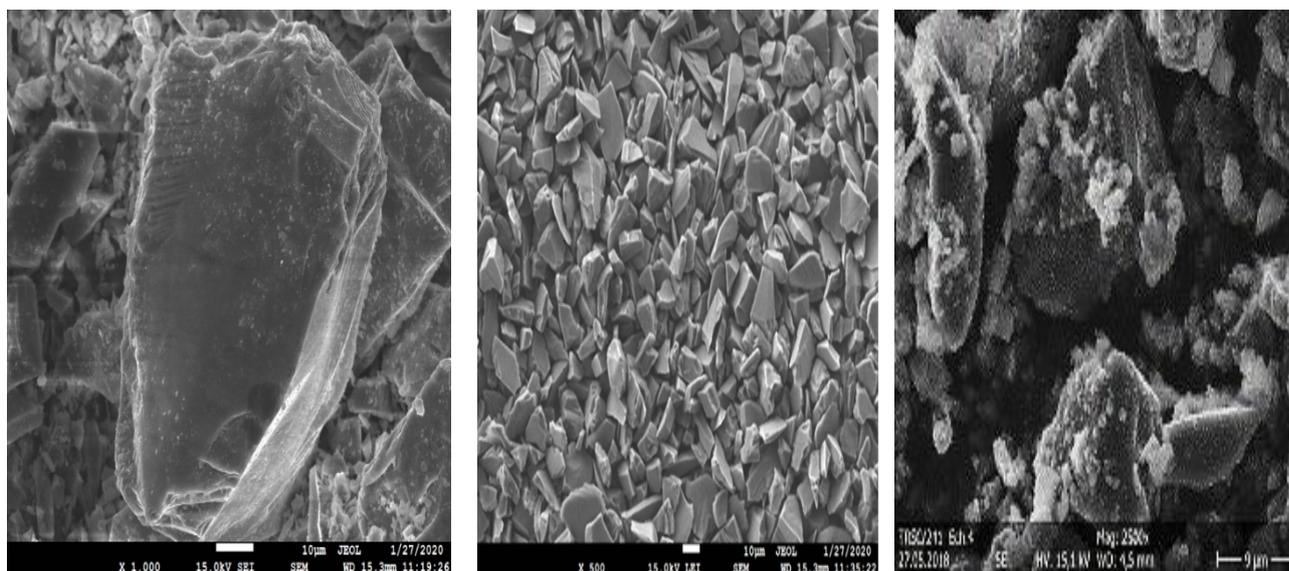
Tableau III.1. Résultats obtenus par EDX de la poudre du rejet R3.

élément (% en masse)	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
C	14,32	15,82	11,67	14,11
O	12,71	9,64	9,73	7,9
Si	62,41	64,36	66,91	70,05
Fe	8,98	8,27	9,66	6,25
Cu	0,37	-	0,46	0,25
Al	0,79	0,92	0,84	1,02
Mg	-	0,42	0,4	-
Na	0,42	0,57	0,34	0,43

La morphologie des particules de Si, le SiC et la poudre du rejet récupérée du mélange R3 ont été récapitulé dans les images indiqués sur la figure III.17.

Nous remarquons la présence des particules de deux formes distincts, compacts et allongés ou aciculaires de taille différente.

Tandis que l'image de la poudre R3 l'existence des copeaux claires de différentes formes et de tailles plus petites que la taille de Si et du SiC, cela signifie l'existence des impuretés qui pourraient être le SiO₂.



Si

SiC

R3

Figure III.17. Image par microscope électronique à balayage du Si, SiC et R3.

III.3.3.4. Élimination des métaux par la séparation magnétique à voie sèche

Selon les résultats obtenus, nous avons conclu que l'acétone est le solvant adéquat pour dissoudre le lubrifiant contenu dans notre rejet. Après avoir récupéré la poudre du rejet de CRTSE qui a été lavé avec de l'acétone.

La caractérisation la poudre du rejet R3 a révélé la présence d'une nouvelle substance qui est SiO₂ ainsi que des fragments métalliques. Pour cela, on a fait appel à la séparation magnétique à voie sèche pour éliminer les métaux contenus dans R3.

En premier lieu, nous avons mis la poudre de R3 dans l'alimentateur, ensuite nous avons récupéré la partie magnétique. Nous avons répété l'opération plusieurs fois jusqu'à la stabilisation de poids.

A partir des pesés réalisés pour la poudre de R3 introduite et la fraction magnétique obtenue après chaque opération, nous avons obtenus les résultats exprimés en %, ces résultats sont représentés sur la figure III.18.

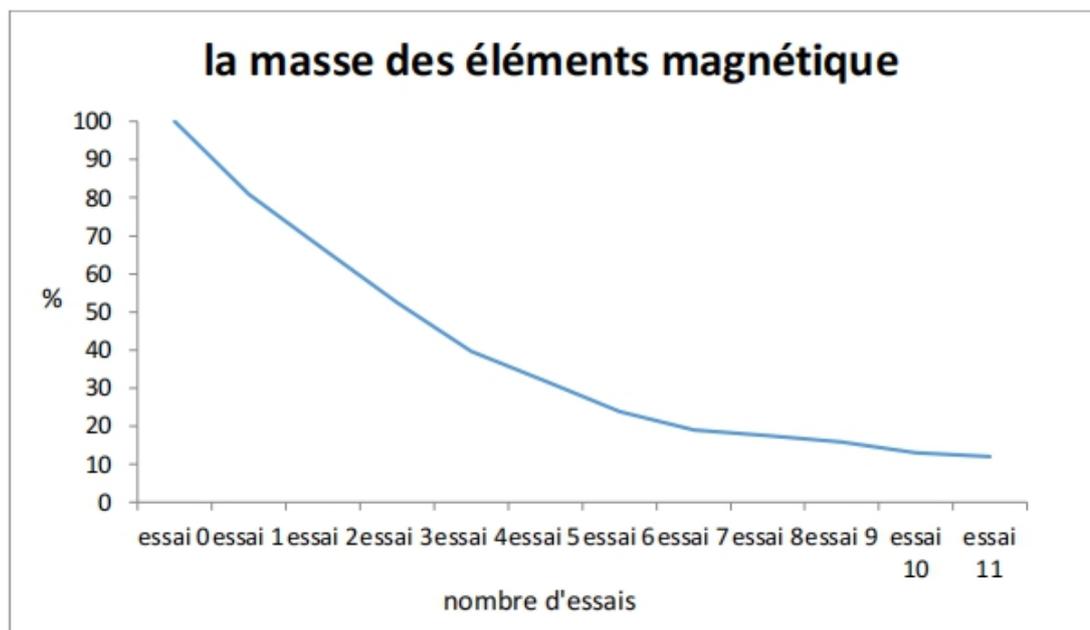


Figure III.18. Le pourcentage de la masse des éléments magnétiques récupérés au cours des essais.

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

L'efficacité de séparation est liée à la granulométrie et la nature de la particule, et aussi à l'intensité du champ magnétique. Elle est prometteuse pour des applications industrielles

Conclusion générale

Ce travail a été effectué aux laboratoires du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) en collaboration avec l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), il a été motivé par les problèmes rencontrés au CRTSE lors du découpage de lingot, et l'accumulation du rejet engendré dans cette étape. Ce rejet est nocif, il ne doit être ni jeté ni brûlé à l'air libre, Ce qui provoque une pollution énorme.

Dans cette étude, la possibilité de traiter ce rejet et récupérer les composés intrants dans l'étape de sciage à fil métallique a été démontrée. Ceci permettra la diminution le coût de la production photovoltaïque.

Pour cela, un rejet a été synthétisé au laboratoire avec une composition définie pour pouvoir évaluer l'efficacité de la technique adoptée pour traiter ce dernier. Ceci a nécessité de récupérer les déchets de lingot, le broyé et le tamisé pour obtenir le silicium. Un lavage du rejet réel et synthétisé avec trois solvants : eau distillée, éthanol et acétone suivi d'une agitation. Après 7 jours du contact, la phase solide a été séparée de la phase liquide dont la phase solide a été séchée et broyée pour obtenir une poudre.

Les résultats obtenus ont révélé qu'un lavage avec de l'acétone a une concentration 1/1 en poids pendant 1h d'agitation était efficace pour dissoudre le PEG contenu dans le rejet, la mesure du pH de la phase liquide prélevée pendant 7 jours a mis en évidence l'instabilité chimique du rejet réel.

La poudre de la phase solide obtenue après le séchage des mélanges effectués a été caractérisée.

Les résultats de FTIR-ATR et Raman ont montré la présence du Si et SiC néanmoins la présence d'un autre composé dans le rejet réel.

La DRX a confirmé la présence d'une nouvelle substance qui est l'oxyde de silicium (SiO_2) qui se produit pendant le sciage sous l'effet de la chaleur dégagée par le fil métallique en présence de l'oxygène.

Les résultats de MEB-EDX ont révélé la présence des fragments métalliques, ceci nous a emmené à les éliminer par la séparation magnétique à voie sèche.

Après plusieurs opérations effectuées sur la poudre du rejet réel pour éliminer les fragments métalliques à l'aide de la séparation magnétique à voie sèche, nous avons constaté que l'efficacité de cette technique peut atteindre 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 multicristallines et la récupération de la poudre de ce rejet qui peut subir par la suite d'autres techniques et traitements pour éliminer les métaux qui proviennent du fil de sciage.

Afin d'approfondir le présent travail, il serait utile de proposer des techniques économiques et fiables pour procéder à la récupération le Si, SiC et PEG dans le rejet avec un rendement élevé pour contribuer à une économie prometteuse et assurer un développement durable.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. LIU, K. HUANG, H. ZHU, Removal of Fe, B and P impurities by enhanced separation technique from silicon-rich powder of the multi-wire sawing slurry, *Chemical Engineering Journal*, 299, 276-281, 2016.
- [2] H. WU, Wire sawing technology: A state-of-the-art review, *Precision Engineering*, 43, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2015.08.008>.
- [3] P.R. COLIGNY, Analyse et optimisation du procédé de découpe de plaques de silicium, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002, France
- [4] 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>.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] J. SHIBATA, N. MURAYAMA, K. NAGAE, Flotation separation of SiC from wastes in the silicon wafer slicing process, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 32(1), 93-98, 2006.
DOI: 10.1252/kakoronbunshu.32.93.
- [8] 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.
- [9] 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
- [10] 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
- [11] N.B. GUERFI, N. DROUCHE, 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.

- N.B. GUERFI, M. A. BOUSSOURDI, A. LAMI, M. OULD-HAMOU, N. DROUCHE, Dry Magnetic Separation on the Recovery of Metal Fragments from
- [12] Kerf Slurry Waste Produced during the Manufacture of Photovoltaic Solar Cells, *Silicon*, 13 (1), 149-153, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00412-6>.
- [13] H. ARAIBIA, N.B. GUERFI, S. TAZIBET, Z. BOUKHEMIKHEM, Y. IZRI, Identification of the silica nanoparticles appeared in the slurry generated during the sawing step to manufacture the photovoltaic cells, *Silicon*, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00622-y>
- [14] https://www.loiret.gouv.fr/content/download/28430/214614/file/2016.01.29_Etude-impact_CECNA.pdf.
- [15] 3-ZJ. CHEN, W.H. MA, S.Y. LI, J.J. WU, K.X. WEI, Z.Q. YU, W.M. DING, Influence of carbon material on the production process of different electric arc furnaces, *Journal of Cleaner Production*, 174, 17-25, 2018.
- [16] S. AMTABLIAN, Du transfert de films de silicium monocristallin vers un procédé cellule à faible budget thermique, Thèse de Doctorat, Institut National des sciences appliquées de Lyon, 2008, France.
- [17] A. LABOURET, M. VILOZ, *Energie solaire photovoltaïque*, 2^{ème} Edition, 2005, France.
- [18] C.E. FRITTS, On a New Form of Selenium Photocell, *American Journal of Science*, 26, 465, 1883.
- [19] https://www.doc-developpement-durable.org/file/Energie/Solaire-photovolta%C3%AFque/Energie_solaire_photovoltaique.pdf.
- [20] M. URIEN, Cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2008, France.
- [21] M.A. GREEN, K. EMERY, D.L. KING, S. IGARI and W. WARTA, Solar Cell Efficiency Tables, *Progress in Photovoltaics*, 13, 49-54, 2005.
DOI: 10.1002/pip.598.
- [22] S. KALOGIROU, *Solar energy engineering: processes and systems*, 1st Edition 2009, USA.
- [23] P. HEREMANS, D.CHEYNS, B.P. RAND, Strategies for Increasing the Efficiency of Heterojunction Organic Solar Cells: Material Selection and Device Architecture, *Accounts of Chemical Research*, 42, 1740-1747, 2009.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ar9000923>.
- [24] A. LUQUE, S. HEGEDUS, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd Edition, 2011, USA.
- [25] J.C. MULLER, *Techniques de l'Ingénieur*, dossier BE8579.
- [26] <https://www.guidebatimentdurable.brussels/fr/2-analyser-le-potentiel-de-production-photovoltaique.html?IDC=7360>.
- [27] J. ZHAO, A. WANG, P. CAMPBELL, M.A. GREEN, A 19.8% efficient honeycomb multicrystalline silicon solar cell with improved light trapping, *IEEE Transactions*, 46, 1978-1983, 1999.

- [28] <https://hal.archives-ouvertes.fr/>.
- [29] A. GOODRICH, P. HACKE, Q. WANG, B. SOPORI, R. MARGOLIS, T.L. JAMES, M. WOODHOUSE, A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: Utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 114, 110-135, 2013.
- [30] J. SAFARIAN, G. TRANELL, M. TANGSTAD, Processes for upgrading metallurgical-grade silicon to solar-grade silicon. *Energy Procedia*, 20, 88-89, 2012.
- [31] KW. BOER, Survey of semiconductor physics, Springer Science, 2, 1992.
- [32] www.Halou.com.
- [33] 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.
- [34] P.H. HAUMESSER, Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'Ytterbium, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2000, France.
- [35] B.AMOR, Etude et simulations numériques des contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïque, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2010, Algérie.
- [36] F. JAY, Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïques à haut rendement, Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, 2016, France.
- [37] A. DONG, L. ZHANG, AND L. DAMOAH, Beneficial and Technological Analysis for the Recycling of Solar Grade Silicon Wastes, *The journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 63, 23-27, 2011.
- [38] S. WÜRZNER, M. HERMS, T. KADEN, H. MÖLLER, M. WAGNER, Characterization of the diamond wire sawing process for monocrystalline silicon by Raman spectroscopy and SIREX polarimetry, *Energies*, 414, 1-2, 2017.
DOI: 10.3390/en10040414.
- [39] L. HUANG, J. CHEN, M. FANG, S. THOMAS, A. DANAEI, X. LUO, M. BARATI, Clean enhancing elimination of boron from silicon kerf using Na₂O-SiO₂ slag treatment, *Journal of Cleaner Production*, 186, 718–725, 2018.
- [40] J. DUVEAU, M. PASQUINELLI, M. THOLOMIER, Électronique IUT 1^{re} année, 2^{ème} Édition, 2017, France.
- [41] https://www.photovoltaique.info/media/filer_public/36/fe/36fe92bb-d625-4712-abb4-47470c864208/pv_fab_envt_final_26082009.pdf.
- [42] M. HASNI, Comparaison par simulation numérique entre une cellule solaire n/p et une cellule solaire p/n en silicium cristallin par SCAPS, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2014, Algérie.

- [43] <https://www.photovoltaique.info/fr/realiser-une-installation/choix-du-materiel/caracteristiques-des-panneaux-photovoltaiques/techniques-de-fabrication-des-modules-au-silicium/>.
- [44] B. LENKEIT, R. RUSSEL, ET M.J. DE WILD-SCHOLTEN, Evaluation of High-Efficiency mc-Si Cell Processing Technologies Regarding Environmental Impact and Industrial Applicability, 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2006, Germany.
- [45] M. DHAMRIN, T. SAITOH, K. KAMISAKO, T. MORI, N. IWAMOTO, Recycling of silicon powder retrieved from diamond wire slicing kerf, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1600-1603, 2010, Spain
- [46] www.futura-sciences.com.
- [47] F.B. SANTARA, Cristallisation du silicium photovoltaïque sous induction électromagnétique : étude d'une vanne de rétention et de la ségrégation sous brassage, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2010, France.
- [48] <https://www.societechimiquedefrance.fr/Silicium.html?lang=fr>.
- [49] P.H. HAUMESSER, Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'Ytterbium, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2000, France.
- [50] <https://www.societechimiquedefrance.fr/Carbure-de-silicium.html?lang=fr>.
- [51] S.MAHDJOUR, Élaboration et étude des couches minces du Carbure de Silicium, Thèse de Magister, Université de Constantine, 2010, Algérie.
- [52] B. Mohammed.Amine, Etude l'efficacité de la séparation magnétique sur la récupération des métaux contenus dans le rejet engendré lors de la fabrication des cellules photovoltaïque multicristallines à partir d'un slurry synthétisé, Mémoire de Master, 2018, Algérie , Mémoire de Master, 2018, Algérie.
- [53] <https://www.doctissimo.fr/beaute/ingredients-cosmetiques/peg>.
- [54] <https://www.greenpeace.fr/impact-environnemental-solaire/>.
- [55] A. JELALI, Interconnexion d'un système photovoltaïque sur le réseau électrique, Thèse de Magister, Université du Québec à Trois-Rivières, 2012, Canada.
- [56] F. BRIHMAT, L'Etude conceptuelle d'un système de conditionnement de puissance pour une centrale hybride PV/Éolienne, Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012, Algérie.
- [57] T. Y. WANG, Y. C. LIN, C. Y. TAI, C. C. FEI, M. Y. TSENG, C. W. LAN, Recovery of Silicon from Kerf Loss Slurry Waste for Photovoltaic Applications, Progress In Photovoltaics, 17(3), 155-163, 2009.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.863>.
- [58] C. CAUSSERAND, Techniques de l'ingénieur, dossier W4100 v1
- [59] D.M. FONTANA, D. CHAPRON, H.T. KAUFFMANN, P. BOURSON, Techniques de l'ingénieur, dossier E6322 v1.
- [60] J. RUSTE, Techniques de l'ingénieur, dossier P866 v2.
- [61] 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 , Mémoire de Master, Ecole Nationale polytechnique, 2002, Algérie.

[62] N. GUIROUS, Essai de valorisation du minerai de fer de gara Djebilet par la méthode de la séparation magnétique-flottation, Mémoire de Master, Ecole Nationale polytechnique, 2015, Algérie.

[63] G. GILLET, Techniques de l'Ingénieur, dossier 3221 v1.