



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102008901620771
Data Deposito	22/04/2008
Data Pubblicazione	22/10/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	D		

Titolo

PROCESSO PER IL RECUPERO DEL SILICIO DALLE SOSPENSIONI ABRASIVE DI TAGLIO
ESAUSTE O DAI LORO ADDENSATI.

DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di brevetto per invenzione industriale avente per titolo:

“Processo per il recupero del silicio dalle sospensioni abrasive di taglio esauste o dai loro addensati”

a nome: Politecnico di Milano,

GARBO s.r.l.

Inventori: Maurizio MASI, Davide MOSCATELLI, Guido FRAGIACOMO

- - - - -

La presente invenzione riguarda un processo per il recupero del silicio dalle sospensioni abrasive di taglio esauste o dai loro addensati. Più in particolare, l'invenzione concerne un processo di separazione e recupero di alcune componenti riutilizzabili, tra cui in primo luogo le polveri fini di silicio, contenute nelle sospensioni abrasive esauste provenienti dal taglio o da altre lavorazioni meccaniche di materiali di silicio, o nei loro addensati, dopo che le stesse sono state sottoposte a separazione del fluido sospendente, ed eventualmente al recupero dei granuli abrasivi riutilizzabili, e all'eliminazione di una parte delle polveri residue di ferro.

Come è noto, per la produzione di componenti per applicazioni nel campo elettronico e nel campo del fotovoltaico si utilizzano rispettivamente sottili fette di silicio di forma circolare (wafer) e di forma quadrata, che vengono ottenute mediante un'operazione di taglio dei lingotti di silicio monocristallino (industria microelettronica) o dei “brick” di silicio multicristallino (industria dei dispositivi fotovoltaici), in una direzione

perpendicolare al loro asse. Tipicamente, l'operazione di taglio a filo viene eseguita per mezzo di una taglierina o sega a filo (wire-saw), in cui un filo metallico di notevole lunghezza e di adatta resistenza meccanica, avvolto in un sistema di rulli e rinvii, viene fatto passare a contatto con il lingotto, in direzione perpendicolare all'asse del lingotto stesso, nei punti dove deve essere effettuato il taglio. Al tempo stesso, una sospensione contenente granuli abrasivi (sospensione abrasiva) viene alimentata all'area di contatto tra il filo della taglierina e il lingotto o il "brick".

Le convenzionali sospensioni abrasive utilizzate per il taglio del silicio, di quarzo o altro materiale di tipo ceramico mediante taglierine a filo sono costituite da un fluido sospendente, lubrificante e refrigerante ad alta viscosità, come ad esempio un olio minerale, oppure liquidi organici idrosolubili ad alto peso molecolare - in particolare glicole polietilenico, PEG - in cui sono sospese particelle abrasive di adatta durezza, generalmente carburo di silicio (SiC).

Durante il processo di taglio, una parte dei granuli abrasivi perde le caratteristiche utili al processo e, al tempo stesso, la sospensione abrasiva si arricchisce di materiale particolato fine di silicio, proveniente dal blocco sottoposto al taglio, ed anche di particolato fine di acciaio proveniente dal filo della taglierina o da altre parti di macchina in movimento in contatto con la sospensione.

Man mano che la quota di particolato fine aumenta, la sospensione abrasiva tende a perdere le proprie caratteristiche abrasive iniziali, per cui la resa del processo e la qualità del prodotto diminuiscono, fi-

no al punto che la sospensione deve essere sostituita con una sospensione abrasiva fresca. È pertanto evidente che per aggiungere economicità al processo di taglio la sospensione esaurita deve essere rigenerata, recuperandone le componenti riutilizzabili.

È da notare che non solo è di interesse pratico recuperare il liquido sospendente (solvente ad alta viscosità) - che una volta liberato dalle particelle sospese è perfettamente riutilizzabile perché mantiene invariate le proprie caratteristiche nel corso del processo di taglio - e l'abrasivo con dimensioni dei granuli superiori ad una soglia minima, che viene riciclato direttamente al processo di taglio previa riformulazione della sospensione abrasiva, ma anche gli altri costituenti le polveri fini, che rimangono dopo il recupero dei granuli abrasivi riutilizzabili, possono avere un interesse economico. In particolare, sono interessanti per il recupero non tanto fini di ferro provenienti dal filo di taglio, quanto i fini di materiale abrasivo (SiC) e, soprattutto, il materiale abraso o kerf, costituito da silicio.

Affinché quest'ultimo abbia un valore commercialmente interessante è necessario che sia recuperato ad una purezza compatibile con quella richiesta dalle sue successive applicazioni, tra le quali la più promettente è quella per il comparto fotovoltaico. In effetti, le polveri di silicio originate dal processo di taglio sono costituite da materiale avente di per sé purezze identiche a quelle del materiale di partenza (silicio di purezza elettronica e/o solare). Tali polveri, durante la permanenza nella sospensione di taglio e per il contatto con il filo e con le macchine da taglio, si contaminano chimicamente, ma solo in corrispondenza del-

la loro superficie. Quindi, trattamenti chimici di purificazione saranno necessari per rimuovere tali contaminazioni superficiali e ripristinare il materiale con specifiche analoghe a quello di partenza.

Peraltro, prima di essere sottoposte ai processi di ricondizionamento chimico, tali polveri di silicio debbono essere separate sia dal sospendente organico che dalle polveri di abrasivo riutilizzabile.

Sono attualmente noti diverse procedure per la rigenerazione della sospensione impiegata nei processi di taglio a filo dei lingotti cristallini di silicio. Esse sono volte essenzialmente al recupero delle polveri di SiC e del fluido sospendente e studiati essenzialmente per rigenerare l'abrasivo. Tali processi, allo stato attuale, non consentono il recupero del silicio con rese elevate ed alta purezza (per esempio compatibile con il suo successivo impiego nel comparto fotovoltaico).

Nel brevetto europeo EP 0791385 (Shin-Etsu Handotai et al., corrispondente al brevetto US 6001265), è descritto un processo per il recupero dell'abrasivo da una sospensione di taglio basato sulla riduzione della viscosità della sospensione mediante aggiunta di acqua per permettere il frazionamento delle polveri con separatori centrifughi. Nella sostanza si generano due correnti principali: la prima con caratteristiche compatibili con la sospensione di taglio fresca e la seconda contenente il materiale abraso e l'abrasivo più fine.

Per recuperare il fluido sospendente direttamente, nel brevetto US 6010010 (Elektroschmelzwerk Kempten) è proposto un processo a due stadi, nel cui primo stadio si rimuove completamente il solvente sino all'essiccamento delle polveri contenute nella sospensione. Le pol-

veri secche così ottenute sono poi classificate mediante processi di fluidizzazione ad aria. Si ottengono due correnti principali: quella delle polveri fini (che contiene il materiale abraso e l'abrasivo degradato) e quella principale (che contiene l'abrasivo dimensionalmente più grosso), che viene riciclata alla preparazione della sospensione da taglio.

Il brevetto US 6231628 (MEMC Electronic Materials) propone, invece, di ridurre la viscosità della sospensione sia scaldandola ad una temperatura opportuna che aggiungendovi un opportuno solvente chimicamente compatibile con il sospendente di partenza, così da consentire una efficace filtrazione. Il filtrato, costituito dal liquido sospendente, può essere immediatamente riciclato oppure sottoposto a trattamenti di rimozione del disperdente eventualmente aggiunto, così come delle eventuali polveri fini non trattenute dal filtro. La torta di filtrazione (costituita essenzialmente dalle polveri di Si e SiC) è ridispersa in solvente, preferibilmente in acqua, e classificata con separatori centrifughi, quali gli idrocycloni. La corrente principale contiene le polveri di abrasivo che, una volta essiccate, possono essere riciclate al processo di taglio. La corrente secondaria, contenente le polveri fini, è costituita da una miscela pressoché equiripartita di Si e SiC.

La domanda di brevetto internazionale pubbl. No. WO 01/43933 (Fraunhofer-Gesellschaft zur Forderung der angewandten Forschung, corrispondente al brevetto US 6821437) è il primo documento brevettuale che affronta anche il possibile recupero del materiale abraso (ossia del Si). Essa suggerisce l'impiego di un opportuno solvente in grado sia di ridurre la viscosità della sospensione che di mantenere in so-

sensione stabile le polveri di Si, così che quelle di SiC possano sedimentare. Pertanto, è possibile ricorrere, ad esempio, ad un sedimentatore continuo in controcorrente per separare le due frazioni, quella contenente le polveri di SiC, che è raccolta dal basso dell'apparecchiatura, e quella contenente le polveri di Si che è raccolta dall'alto. Il processo si basa sulla capacità dell'agente solvente ad azione selettiva sui due tipi di polvere. Per i processi nei quali il disperdente è un olio idrocarburico è allora suggerito l'impiego di solventi di natura lipofila (come l'esano), mentre per quei processi che impiegano dei polialcoli polimerici vengono suggeriti solventi idrofili, quali, ad esempio l'acetone. Il processo, dopo la separazione dei due costituenti principali delle polveri, produce un liquido sospendente contaminato dal solvente addizionato, e quindi è necessario provvedere ad opportuni processi di purificazione prima di poter riciclare tale liquido alla preparazione della sospensione da taglio.

Per evitare la contaminazione del liquido sospendente, nonché una sua eventuale degradazione dovuta alla temperatura, la sospensione tal quale può essere sottoposta a cicli di centrifugazione a intensità variabile, come suggerito dal brevetto US 6929537 (Sharp Kabushiki Kaisha). Da questi cicli di centrifugazione è possibile ottenere il liquido sospendente ad elevata purezza, una corrente contenente una dispersione dell'abrasivo a granulometria compatibile con il suo reimpiego diretto ed una dispersione contenente le polveri più fini, costituite dal materiale abraso e dall'abrasivo deteriorato.

Per recuperare sia il fluido sospendente che le polveri di abrasivo ad elevata purezza, la domanda di brevetto internazionale pubbl.

No. WO 02/096611 (MEMC Electronic Materials, corrispondente al brevetto US 7223344) suggerisce di combinare stadi di processo di natura fisica con altri di natura chimica. In particolare, la viscosità della sospensione esausta è prima ridotta mediante aggiunta di acqua o di altro solvente così da consentire un'agevole filtrazione, e poi il filtrato è inviato ai trattamenti di purificazione per rimuovere il solvente addizionatovi ed ottenere un prodotto compatibile con il suo reimpiego. La torta di filtrazione, costituita da polveri di SiC, Si e altri metalli (sostanzialmente Fe) è sottoposta a trattamenti chimici che portano al recupero di polveri di carburo di silicio ad elevata purezza chimica, mentre il silicio è dissolto durante un trattamento alcalino con conseguente produzione di H₂. La dissoluzione del Si in soluzioni acquose alcaline per recuperare SiC ad elevata purezza è descritta anche da S.-Y. Han (S.-Y. Han et al., *Applied Chemistry* vol **8** (2004) pp. 139-142).

Da quanto riportato emerge che sono stati proposti numerosi processi per recuperare i costituenti delle sospensioni esauste di taglio, generalmente dedicati al recupero dell'abrasivo e del mezzo sospendente. Solo più recentemente è emerso l'interesse di recuperare anche il materiale abraso, in modo specifico il silicio, per poterlo riciclare all'industria delle applicazioni fotovoltaiche.

In particolare, il progetto di ricerca europeo UE:ENK5-CT2001-00567 (Re-Si-cle) è stato specificatamente dedicato a questo scopo. Le ricerche hanno portato alla definizione di un processo che prevede due cicli di centrifugazione progettati per ottenere la separazione di una corrente ricca in polveri di silicio, con efficienze di recupero sino al 90%. Le

polveri recuperate sono poi sottoposte a trattamenti di natura chimica per rimuovere le contaminazioni superficiali, sino ad ottenere Si con residui di SiC inferiori al 10%.

In alternativa, per la separazione Si/SiC è stato suggerito (H. Heegn e M. Rutz, contributo “Dispersion and sedimentation of Si-SiC-mixtures” pubblicato negli atti del convegno PARTEC 2007 Norimberga (D), 27-29 Marzo 2007) di ricorrere alla precipitazione frazionata dopo stabilizzazione della sospensione acquosa delle due polveri mediante ultrasuoni. In particolare, si evidenzia in questo lavoro il problema di ottenere sospensioni stabili delle polveri in mezzo acquoso prima di procedere alla fase di sedimentazione. Per tale la stabilizzazione viene suggerito il ricorso a tensioattivi e ad ultrasuoni.

Il procedimento considerato, così come quello descritto nel brevetto US 6929537 (Sharp) precedentemente citato, presenta però l'inconveniente di offrire prestazioni di processo (in termini di purezza delle polveri recuperate e di frazione di recupero rispetto alla quantità inizialmente presente) strettamente dipendenti dalla funzione di distribuzione delle dimensioni delle particelle dei due costituenti. Infatti, come è noto dalla letteratura tecnica, i processi di separazione basati sulla azione della forza di gravità o su quella centrifuga realizzano il frazionamento in base alla velocità limite con la quale le particelle si muovono attraverso il fluido per azione della forza applicata (si veda la letteratura di riferimento sugli impianti di separazione, ad es. L. Svarovsky, “*Solid Liquid Separations*”, Butterworth, 4th ed (2000); J. H. Harker, J.F. Richardson, J R Backhurst, “*Coulson & Richardson Chemical En-*

gineering, 2nd volume: particle technology & separation processes”, chapter 5, Butterworth, 1st ed (2002)). Questa velocità limite, per particelle di piccole dimensioni come quelle che costituiscono le sospensioni in esame, è calcolabile mediante la legge di Stokes,

$$u_{lim} = K \frac{g d^2 \Delta \rho}{18 \mu_L}$$

dove g indica la accelerazione del campo di forze al quale è sottoposta la particella e K è un fattore che tiene conto della sfericità della particella di diametro d . Tale velocità limite dipende, oltre che dalla differenza di densità esistente tra solido e fluido ($\Delta \rho$) e dalla viscosità del fluido stesso (μ_L), dal quadrato delle dimensioni della particella (d).

Quindi, in un sistema in cui le particelle presentano uno spettro di dimensioni compreso nello stesso intervallo per entrambi i costituenti principali, esiste la possibilità che particelle di un costituente (Si) abbiano la stessa velocità limite di particelle dell'altro costituente (SiC), nel caso in cui le dimensioni di particella sono tra loro in rapporto inverso, approssimativamente, alle radici quadrate delle rispettive densità ($d_{Si}/d_{SiC} = (\Delta \rho_{SiC}/\Delta \rho_{Si})^{0.5}$). Tenendo conto della distribuzione delle dimensioni di particella che si riscontrano nelle polveri presenti nelle sospensioni esauste di taglio (comprese tra 0,1 e 50 μm , più specificatamente tra 0,1 e 20 μm per le polveri di silicio e tra 1 e 50 μm per quelle di carburo di silicio) la sovrapposizione tra le funzioni di distribuzione delle dimensioni di particelle è elevata e di conseguenza è difficile recuperare più del 10-15% del Si inizialmente presente con purezze superiori al 90%.

Quanto precede è illustrato per maggior chiarezza con riferimento alla **Figura 1** dei disegni allegati, che riporta il tipico andamento della funzione di distribuzione delle dimensioni di particella per le tre principali specie chimiche presenti nelle sospensioni esauste di taglio, SiC, Si e Fe. Nella **Figura 2** le stesse distribuzioni sono rappresentate in forma cumulata e diagrammate in funzione della velocità limite di sedimentazione calcolata mediante la legge di Stokes: dal diagramma si può rilevare chiaramente che esistono ampi spazi di sovrapposizione delle funzioni di distribuzione. Pertanto, in funzione della velocità limite scelta per il progetto del sedimentatore gravitazionale o dell'apparecchiatura centrifuga si otterranno due frazioni a purezza variabile. Il concetto è ulteriormente illustrato nella **Figura 3** dei disegni allegati, dove è riportata la curva di purezza del Si raccolto come frazione leggera ("overflow") in funzione della frazione raccolta rispetto a quella inizialmente presente. Per le distribuzioni di dimensioni impiegate nell'esempio illustrato (che rispondono però a casi reali) si può notare che elevate purezze (>90%) corrispondono ad esigui recuperi e viceversa.

Pertanto, l'approccio della tecnica anteriore qui illustrato mal si presta ad essere adattato ad un processo industrialmente efficiente, a meno di non disporre di un sistema di qualificazione delle polveri iniziali che accetti solo quelle con distribuzione granulometrica favorevole.

Un altro possibile approccio per separare polveri di diversa densità è quello di disperderle in un opportuno fluido che abbia una densità intermedia tra quella delle due polveri da separare, il fluido richiesto nel

chiesto nel caso in esame avendo una densità compresa tra $2,33 \text{ g/cm}^3$ (densità del Si) e $3,10 \text{ g/cm}^3$ (densità del SiC). In natura esistono diversi liquidi organici ad alta densità, quali il bromoformio (CHBr_3 , di densità $2,89 \text{ g/cm}^3$), il tetrabromoetano ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, di densità $2,97 \text{ g/cm}^3$) e lo ioduro di metilene (CH_2I_2 , di densità $3,31 \text{ g/cm}^3$). Per aggiustare la densità nell'intervallo d'interesse tali prodotti possono essere miscelati con un solvente organico a densità più bassa.

I composti citati presentano però notevoli inconvenienti sia di natura ambientale che tossicologica, e il loro uso su larga scala in un processo industriale è fortemente sconsigliato. Per ovviare a ciò, recentemente sono stati introdotti dei liquidi pesanti a base di sali di tungsteno (politungstati o metatungstati di sodio o di litio, tutti basati sul polianione $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$) che possono essere dosati in acqua per ottenere soluzioni con densità comprese tra $2,8 \text{ g/cm}^3$ e $3,5 \text{ g/cm}^3$. L'inconveniente principale di quest'ultima famiglia di composti è il loro costo elevato, che rende non economico il loro impiego quando si vogliano trattare grandi quantitativi di polveri.

In conclusione, lo stato dell'arte sopra definito non consente la separazione con alta efficienza e a basso costo dei due principali costituenti solidi della dispersione di taglio, silicio e carburo di silicio.

Come già notato, la composizione chimica delle polveri ottenute dalle sospensioni esauste e/o dai loro addensati per separazione del sospendente è oltremodo variabile in funzione della loro provenienza. Ad esempio, qualora si considerino sospensioni provenienti da trattamenti che abbiano già recuperato le polveri di SiC a granulometria

maggiore, le due frazioni massive dei due solidi (SiC e Si) praticamente si equivalgono. Se invece si opera su polveri provenienti direttamente da sospensioni di taglio esauste la composizione è fortemente sbilanciata a favore del SiC (con tenori di Si compresi tra il 5% e il 25% in peso). Solitamente, poi, le polveri contengono circa l'1-2% di Fe, mentre tutte le altre impurezze sono presenti a livello di parti per milione.

Inoltre, a causa della elevata superficie specifica rispetto al volume che caratterizza le particelle di piccole dimensioni, tipicamente i trattamenti iniziali di recupero del liquido sospendente non sono in grado di eliminare completamente la quota di liquido originariamente presente nella sospensione esausta di taglio. Pertanto, nel totale della massa delle polveri secche permane una frazione di fluido sospendente adsorbita sulla superficie delle polveri, dell'ordine del 5-10%.

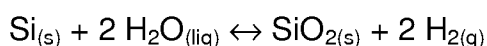
Un esame al microscopio elettronico a scansione (SEM) ha rilevato che queste polveri presentano particelle solide dalle caratteristiche peculiari, dove quelle di Si presentano diametri mediamente inferiori al micron, disposte in modo da circondare particelle grandi di SiC (diametri tra 3 e 10 μm), anche se sono ovviamente presenti delle particelle più fini (dell'ordine del μm).

Alla luce di quanto precede, la presente invenzione si propone lo scopo di fornire un metodo che consenta di superare le limitazioni della tecnica anteriore, consentendo il recupero del silicio dalle sospensioni abrasive di taglio esauste oppure dai loro addensati, cioè da sospensioni esauste dalle quali una parte significativa di sospendente è stata rimossa per filtrazione o per centrifugazione, dopo preliminarmente se-

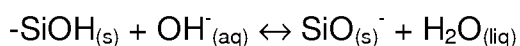
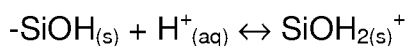
parazione del fluido sospendente per il suo recupero, il quale processo si presenti altamente efficiente ed applicabile su scala industriale a costi contenuti.

Dato che le particelle solide in esame (con l'eccezione del Fe) non risentono dei campi elettromagnetici, per la separazione ad alta efficienza delle particelle principali (Si/SiC) si propone di ricorrere, secondo l'invenzione, ad un metodo basato su principi di natura chimica anziché di natura fisica come quelli precedentemente citati in relazione alla tecnica nota. Un tale principio, in particolare, è quello che porta alla formazione di sospensioni colloidali stabili di particelle di silicio.

Nell'ambito degli studi preliminari connessi con la presente invenzione, si è osservato che la superficie delle particelle di Si, in soluzione acquosa, tende a caricarsi elettrostaticamente per il naturale compiersi del processo di ossidazione:

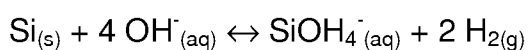


Queste superfici ossidate tendono ad idrolizzarsi per effetto dell'acqua chemi-adsorbita. Il processo d'idrolisi porta alla formazione di silanoli, $-\text{Si}-\text{OH}$, che hanno un comportamento anfotero rispetto agli acidi forti e agli alcali deboli. In tutto l'intervallo di $\text{pH} > 1,6$ essi reagiscono con OH^- , lasciando una superficie carica negativamente ($-\text{Si}-\text{O}^-$) e quindi inducendo un potenziale Z di valore negativo. Per bassi pH i silanoli reagiscono con H^+ dando $-\text{SiOH}_2^+$ caricando positivamente la particella di Si (e rendendo positivo il potenziale Z):



A parità di altri fattori, alti valori del potenziale Z incrementano la repulsione tra le particelle inducendo la dispersione delle particelle (stabilizzazione della sospensione).

Al contrario, in ambiente decisamente alcalino, l'interazione porta alla solubilizzazione del Si quale silicato, ancora una volta con aumento della densità di carica sulla particella e conseguentemente del potenziale Z:



Quindi, alti potenziali Z (pH<2 e pH>10) stabilizzano la sospensione, solo che in mezzo alcalino si ha un consumo delle particelle stesse.

La sperimentazione effettuata ha mostrato che la corrosione può essere tenuta sotto controllo operando a temperature inferiori ai 30°C, qualora si parta da polveri di Si terminate con ossido superficiale di particolare natura, cosicché le limitazioni cinetiche alla corrosione consentano una vita della sospensione accettabile dal punto di vista processistico. Ad esempio, per pH = 10 la sospensione colloidale di silicio, precedentemente trattato con acidi minerali, si mantiene stabile per oltre una settimana perdendo meno del 5% del Si originariamente presente. L'effetto macroscopico della stabilizzazione è una riduzione della velocità di sedimentazione, che all'atto pratico si annulla. Le velocità di sedimentazione maggiori si hanno per pH inferiori a 3, come noto anche dalla letteratura scientifica (Rao et al., *Journal of European Ceramic Society* vol 19 (1999) p. 2763).

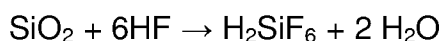
Le proprietà chimiche sopra descritte sono possedute dal sili-

cio, mentre gli abrasivi si comportano sostanzialmente come inerti, anche se in letteratura è stata osservata una certa reattività da parte del SiC, anche se in misura inferiore al Si (Li et al., *Ceramics International* vol. 32 (2006) p. 761; Li et al., *Material Science and Engineering* vol. A368 (2004) p. 255).

Quanto riportato in letteratura e quanto osservato nell'ambito degli studi connessi con la presente invenzione mostra quindi che le reazioni sopra riportate sono estremamente sensibili alla reattività della superficie. Ad esempio, la formazione dei silanoli, che rendono idrofile le particelle di silicio, è fortemente influenzata dalla natura del film di ossido superficiale: film di ossido compatti non sono in grado di attivare i meccanismi di reazione sopra illustrati. Inoltre, la storia pregressa dei costituenti il sistema delle particelle solide ha una notevole influenza sulle prestazioni finali del processo. Infatti, come evidenziato dalla sperimentazione condotta, affinché possa formarsi un colloide stabile è significativamente importante la natura dell'ossido superficiale che circonda le particelle di silicio.

Tale ossido, che si forma naturalmente al contatto con l'acqua, è fortemente influenzato sia dal pH della soluzione che dalla natura chimica delle specie disciolte in questa soluzione. Ad esempio, il trattamento con acidi ossidanti (HNO_3 , H_2SO_4) o con perossido d'idrogeno (H_2O_2), sia da solo che in presenza di acidi minerali, porta alla formazione di ossidi compatti che rendono poi difficile l'innescarsi delle reazioni di natura colloidale, come evidenziato anche in letteratura (S. Petridier, *Thin Solid Films* vol 476 (2005) p. 51).

Pertanto, nel caso in cui le particelle abbiano subito dei trattamenti che abbiano portato alla formazione di ossidi stabili è necessario ricondizionarle, così da ripristinare una superficie con caratteristiche compatibili con la formazione del sistema colloidale. Dato che è ben noto che l'ossido di silicio reagisce con l'acido fluoridrico formando un fluosilicato solubile:



un trattamento con acido fluoridrico avrà la capacità di rimuovere questi ossidi compatti, facendo sì che la superficie del silicio diventi idrofoba, risultando terminata da legami –Si-F. Successivi lavaggi con soluzioni di acido cloridrico saranno in grado di formare un ossido superficiale compatibile con la formazione del colloide desiderato.

Il fenomeno di formazione della sospensione colloidale è stato osservato, secondo l'invenzione, con tutta una serie di solventi polari, quali, ad esempio, acqua, etanolo, metil-tert-butiletere e acetone, mentre è assente in presenza di solventi apolari quali, ad esempio, n-eptano, etilbenzene e tetracloruro di etilene. Il colloide formatosi nel primo caso è altamente stabile con tempi d'inizio di sedimentazione superiori a diverse settimane.

Una volta formato il colloide, è stato sperimentalmente osservato che esso presenta sia carichi di solido (g di polvere/g totali) che composizione chimica estremamente variabili. Infatti, è possibile ottenere sia sospensioni colloidali contenenti, in pratica, Si puro, che sospensioni contenenti sostanzialmente la stessa composizione delle polveri di partenza.

Tale comportamento dipende da due fattori. Il primo, noto dalla letteratura scientifica, è il punto isoelettrico del sistema colloidale, mentre il secondo, evidenziato nel quadro dell'invenzione, è la purezza delle polveri rispetto al liquido sospendente originariamente presente nella sospensione esausta o nel suo addensato.

È infatti noto che i sistemi colloidali presentano una stabilità dipendente dal loro punto isoelettrico e quindi sono fortemente influenzati dalla forza ionica della soluzione. Pertanto, variando opportunamente la forza ionica della sospensione colloidale, ad esempio mediante acidificazione o salatura, è altrettanto facile ottenere una rottura del colloide stesso e una conseguente precipitazione delle particelle solide ivi contenute. Procedendo ad una tale indagine su dispersioni acquose di particelle precedentemente trattate, ad esempio, con acido ossalico, si è notato che durante l'acidificazione il rilascio delle particelle solide avviene in modo selettivo. Ad esempio, al raggiungimento di un pH intorno a 3,5-4,5 si ha il rilascio e la conseguente rapida precipitazione delle particelle di SiC, e il mantenimento ancora in sospensione quelle di Si. A pH inferiori a 2,5 si manifesta invece la totale rottura del colloide con la conseguente precipitazione rapida anche delle particelle di Si. Se invece si trattano le particelle con HCl, la formazione del colloide, costituito essenzialmente da solo silicio, si osserva per pH superiori a 6-7. Anzi, il massimo dell'efficacia nella formazione della sospensione colloidale si riscontra per valori di pH intorno a 10. (Occorre precisare che il pH qui indicato è quello che si misura nella sospensione fresca di preparazione: il complesso delle reazioni di formazione dei silanoli altera que-

sto valore riducendolo di 2-3 punti nell'arco di un paio d'ore. A questo punto il colloide può dirsi formato e stabile.)

L'altro fattore che è alla base dell'estrema variabilità dei colloidi formati secondo l'invenzione, sia in termini di tenore di solido che in termini di composizione chimica, riguarda invece la purezza delle polveri di partenza dal liquido sospendente. Infatti è noto che l'uso di tensioattivi, in particolare di tipo cationico, sia necessario per formare sospensioni stabili di polveri di solo Si o di solo SiC, con tenori di polveri trattenute in sospensione proporzionali all'ammontare di tensioattivo aggiunto durante la formulazione (si vedano, ad es., W. Li et al., *Ceramics International* vol 30 (2004) p. 411; W. Li et al., *Materials Science and Engineering* vol A368 (2004) p. 255; Q. Huang et al., *Ceramics International* vol 28 (2002) p. 747; W. Li et al., *Ceramics International* vol 32 (2006) p. 761; N. T. Jenkins et al., *Aerosol Science and Technology* vol 39 (2005) p. 170). L'osservazione sperimentale ha confermato che preparando due diverse formulazioni della dispersione acquosa a partire dalla stessa polvere di partenza ove in una delle due si aggiunga del tensioattivo cationico (in particolare idrossido di tetrametilammonio), si ottengono due sospensioni colloidali con differente ammontare di solido disperso nella fase surnatante e con differente composizione chimica. In particolare, il campione al quale è stato addizionato il tensioattivo origina un colloide più ricco in solido ma con titolo in Si inferiore rispetto all'analogo campione esente da tensioattivo. Se si tiene conto dell'azione tensioattiva di agenti disperdenti quali il polietilenglicole (PEG) usato oggi molto comunemente quale liquido sospendente nel

formulato della sospensione di taglio, diviene facile capire l'importanza di un accurato controllo del tenore del sospendente nelle polveri di processo.

In base alle considerazioni che precedono, risulta che è fondamentale realizzare una fase preliminare di pulizia e di condizionamento delle polveri da sottoporre al processo dell'invenzione prima di provvedere alla formulazione del colloide. Un modo conveniente per ottenere ciò è ricorrere ad una serie di lavaggi acidi delle polveri. L'operare a pH acido presenta diversi vantaggi, dato che predispone la formazione di un ossido superficiale favorevole alla successiva formazione di colloide, previene la corrosione estesa delle particelle di silicio, non dà luogo alla formazione di sistemi colloidali e quindi consente la separazione agevole delle particelle solide dalle acque di lavaggio.

Qualora il fluido sospendente sia costituito da PEG è conveniente asportarlo anche per mezzo di una reazione chimica di esterificazione, ad esempio aggiungendo all'acqua un acido carbossilico, quale l'acido ossalico, e far comunque seguire a questo procedimento un successivo lavaggio con soluzione acida per acido minerale, così da rimuovere i prodotti della reazione di esterificazione. I lavaggi con soluzione acida, preferibilmente per acido cloridrico, presentano anche il vantaggio di consentire la rimozione delle particelle di Fe, che vengono ossidate a cloruro ferrico (FeCl_3). In questa fase è utile ripetere il processo di lavaggio acido più volte, così da rimuovere questi prodotti dall'ambiente di processo. È infatti noto che tenori di Fe elevati, che in ambiente alcalino (ambiente nel quale preferibilmente si ottiene la for-

mazione del colloide secondo la presente invenzione) originano un idrossido dal potere flocculante, possono inibire la formazione del colloide (come riportato, ad es., in I. Bertini, F. Mani, *Chimica Inorganica*, CEDAM (1979)).

Le osservazioni teoriche e sperimentali che precedono permettono quindi di definire un processo di separazione delle polveri di Si da quelle di SiC basato sulla formazione di una sospensione colloidale stabile, ricca in Si, che può essere separata dalla polvere precipitata, ricca in SiC, tramite una unità di sedimentazione frazionata e/o di classificazione controcorrente e/o di una unità basata sull'azione della forza centrifuga.

Il processo di separazione delle particelle di Si da quelle di SiC provenienti dalla sospensione esausta di taglio dei cristalli di silicio può essere messo in atto dopo che il sospendente sia stato nella quasi totalità rimosso e la superficie delle particelle di silicio, al contatto con l'acqua, sia costituita da un ossido superficiale la cui struttura chimico-fisica favorisca la formazione del sistema colloidale.

Come già notato, il trattamento preliminare a cui vengono sottoposte le sospensioni esauste e/o i loro addensati, che può essere attuato secondo una qualsiasi delle procedure note, è la separazione del sospendente dai solidi per il recupero dello stesso. Un processo di questo genere che risulta particolarmente vantaggioso in termini di semplicità ed economicità di attuazione è quello oggetto della domanda di brevetto RM2007 A000677 (Garbo s.r.l.). I prodotti finali di tale processo sono costituiti da due correnti, la prima costituita dal fluido sospen-

dente recuperato e la seconda da una miscela di polveri secche che comprende praticamente tutti i solidi originariamente presenti nello slurry trattato.

A partire da miscele solide di questo tipo, l'applicazione del processo di recupero del silicio della presente invenzione può prevedere una fase preliminare, non compresa nel processo stesso, di recupero dei granuli di abrasivo di dimensioni tali da poter essere riutilizzati nel processo di taglio, ad esempio mediante un processo di classificazione dimensionale ad aria, con l'utilizzo dei sistemi di classificazione ad aria disponibili industrialmente. Alternativamente, la polvere può essere risospesa nel solvente e sottoposta ad una separazione dei granuli di dimensioni maggiori in idrociclone.

Contestualmente o in serie alla classificazione dimensionale le polveri possono anche essere sottoposte ad un processo industrialmente disponibile di deferrizzazione magnetica per l'eliminazione della maggior parte del ferro, o, in alternativa, una buona parte del ferro può essere preventivamente allontanata nel trattamento separazione ad umido dei granuli di abrasivo recuperabili, per aggiunta di acido cloridrico e conseguente formazione di cloruro ferrico (FeCl_3).

Pertanto, le polveri che vengono sottoposte al processo di separazione dell'invenzione possono sia avere la medesima composizione della sospensione esausta di taglio che aver subito un arricchimento preventivo in silicio e/o una depurazione dal ferro mediante la rimozione selettiva del carburo di silicio a granulometria maggiore o del ferro.

Nel processo di separazione proposto secondo l'invenzione, tali

polveri vengono sottoposte ad un primo trattamento di condizionamento per lavaggi ripetuti con soluzioni acquose di acidi minerali ed eventualmente acidi carbossilici, e successivamente il pH viene riportato nel campo neutro-alcalino e si genera una sospensione colloidale contenente principalmente il silicio, mentre il carburo di silicio può essere facilmente separato dal colloide come corpo di fondo. La sospensione colloidale viene successivamente acidificata per indurre la rottura del colloide e la precipitazione del silicio, che viene così recuperato ad alta purezza e separato dal carburo di silicio.

Forma pertanto oggetto specifico della presente invenzione un procedimento per la separazione di una miscela di polveri risultanti dalla separazione del liquido sospendente da una sospensione abrasiva esausta proveniente dal taglio o da altre lavorazioni meccaniche di materiali di silicio, o da un addensato di detta sospensione esausta, nei due principali costituenti di detta miscela di polveri, il silicio (Si) e il carburo di silicio (SiC), comprendente le operazioni di:

- a) condizionamento delle polveri di detta miscela di polveri mediante uno o più lavaggi con soluzioni acquose di acidi minerali e/o acidi organici e successiva separazione delle polveri risultanti dalle acque di lavaggio;
- b) aggiunta alle polveri risultanti dalla fase di condizionamento precedente di una soluzione acquosa a pH compreso tra 6 e 10 contenente uno o più idrossidi alcalini, e formazione di una sospensione colloidale arricchita in Si e di un precipitato arricchito in SiC;

- c) separazione di detto precipitato arricchito in SiC da detta sospensione colloidale;
- d) acidificazione di detta sospensione colloidale risultante dalla fase precedente e conseguente precipitazione di Si purificato;
- e) separazione e recupero di detto precipitato di Si purificato.

Secondo una versione specifica del processo proposto, la fase a) di condizionamento delle polveri è eseguita mediante uno o più lavaggi con una soluzione acquosa di acido minerale non ossidante, preferibilmente acido cloridrico, e la soluzione di lavaggio ha pH inferiore a 1. Secondo altre forme di realizzazione dell'invenzione, i lavaggi delle polveri possono essere eseguiti con una soluzione acquosa di acido organico carbossilico non ossidante, preferibilmente acido ossalico, anche in questo caso con un pH inferiore a 1.

Il lavaggio è operato a temperatura ambiente, ma può essere eseguito anche a temperature sino ai 60 °C.

Qualora il fluido sospendente di cui resta una piccola quota nella polvere trattata sia costituito da PEG, può essere utile impiegare dei lavaggi con soluzione acquosa acida di acido carbossilico, quale ad esempio l'acido ossalico, così da promuovere la rimozione del PEG adsorbito tramite una reazione di esterificazione. Tali passaggi dovranno essere comunque seguiti da un lavaggio finale con soluzione acida per acido minerale, preferibilmente HCl. Pertanto, secondo una forma di realizzazione specifica del processo proposto, la fase a) di condizionamento delle polveri è eseguita mediante uno o più lavaggi con una soluzione acquosa di acido minerale non ossidante, preferibilmente acido

cloridrico, seguiti da uno o più lavaggi con una soluzione acquosa di acido organico carbossilico non ossidante, preferibilmente acido ossalico, e da un lavaggio finale con una soluzione acquosa di acido minerale non ossidante. Anche in questo caso il pH delle soluzioni acide usate per i lavaggi è preferibilmente inferiore a 1.

Durante questi passaggi è essenziale monitorare che il tenore di contaminante di natura organica originariamente presente (ad esempio PEG o CH_2Cl_2) sia inferiore al 2% in peso, preferibilmente dell'ordine dello 0,1% in peso o inferiore. Pertanto, secondo il procedimento proposto, al termine di detti uno o più lavaggi il contenuto di contaminanti organici presenti nelle polveri risultanti è almeno inferiore al 2% in peso.

Il numero complessivo di stadi di lavaggio necessari non è facilmente quantificabile, dato che dipende dalla natura della dispersione di taglio esausta da cui provengono le polveri. In termini medi sono necessari un numero di tre lavaggi.

Dopo essere ripetutamente sottoposte a cicli di lavaggio con soluzione acquosa acida le polveri possono essere separate da queste acque di lavaggio sia per sedimentazione che per filtrazione. È infatti noto che per pH inferiori a 3, con polveri di questa provenienza, non si ha la formazione di colloidali e che quindi la separazione tra la fase solida e quella acquosa è agevole.

Il trattamento di condizionamento che precede ha anche il vantaggio di rimuovere il Fe ancora presente, tanto che i costituenti della fase solida polverulenta sono a questo punto sostanzialmente solo Si e

SiC. Per evitare le interferenze dovute alla formazione di idrossido ferri-co durante le fasi a pH alcalino del processo, è necessario che i lavaggi assicurino un tenore di ferro residuo inferiore allo 0,1% in peso.

Nel caso in cui le particelle abbiano subito antecedentemente dei trattamenti che abbiano portato alla formazione di ossidi stabili che non consentano la formazione del colloide, è necessario effettuare un pretrattamento che ripristini le condizioni desiderate per la superficie delle particelle di silicio. Un attacco acido mediante una soluzione diluita di acido fluoridrico (HF), allo 0,5-1% in peso, consente di rimuovere questi ossidi superficiali compatti. Successivi lavaggi con soluzioni acquose di HCl, come quelli precedentemente descritti, consentono il ripristino totale delle proprietà desiderate.

Nella seconda fase del processo proposto secondo l'invenzione, alle polveri, provenienti dal processo di condizionamento, prive di residui di contaminante organico e con un tenore di Fe ridotto, è aggiunta di soluzione acquosa a pH controllato sino a formare una dispersione a contenuto di solido desiderato (% di polveri disperse). Preferibilmente, detta soluzione acquosa aggiunta alle polveri nella fase b) ha un pH compreso tra 9 e 10.

Come già notato, in questa fase del processo sono da preferirsi temperature di processo controllate e inferiori a 30°C, specie nel caso in cui si operi in ambiente alcalino per evitare sensibili perdite di Si per corrosione a metasilicato.

Come mostrato anche nei risultati sperimentali che seguono, il colloide che si forma in questa fase del processo secondo l'invenzione

è in grado di caricarsi in Si in funzione della frazione di Si presente nel formulato originale. Secondo alcune forme di realizzazione preferite dell'invenzione, detta soluzione acquosa a pH controllato è aggiunta alle polveri in detta fase b) in modo tale da ottenere un contenuto totale di solidi compreso tra il 3% e il 25% in peso, ad esempio intorno al 20%.

La sospensione colloidale così ottenuta, una volta lasciato stabilizzare il colloide, viene separata dalle polveri (costituite essenzialmente da SiC). Dato che il colloide così formato presenta una elevata stabilità, la sua separazione dalle polveri ricche in SiC può essere effettuata mediante uno dei qualsiasi dei metodi impiegati per la separazione di polveri da fluidi, con l'eccezione della filtrazione, dato che le dimensioni delle particelle colloidali (0,1-5 μm) è analoga a quella delle sedimentande particelle di SiC. Tra di essi la centrifugazione e la sedimentazione sono i metodi più indicati per l'impiego in un processo industriale. Relativamente alla stabilità della sospensione colloidale alle sollecitazioni meccaniche è stato verificato che essa si mantiene inalterata sino a sollecitazioni sino a 50 volte l'accelerazione di gravità (50 g) per più di 15 minuti. Pertanto, nel processo proposto secondo l'invenzione la separazione della fase c) del precipitato arricchito in SiC da detta sospensione colloidale è effettuata per centrifugazione, o anche per sedimentazione.

Si ottengono così, secondo il processo proposto, due correnti ricche rispettivamente in Si e in SiC che sono inviate alle fasi di purificazione chimica. Per evitare perdite di Si per corrosione alcalina, una volta raccolta la sospensione colloidale surnatante, essa è acidificata

sino ad un pH inferiore a 3 in modo da indurre la rottura del colloide e conseguentemente la precipitazione delle polveri di silicio.

Particolarmente conveniente, per indurre la rottura del colloide e la conseguente precipitazione delle particelle di Si, è trattare la sospensione colloidale con soluzioni acquose diluite (circa 0,5-1% in peso) di acido fluoridrico (HF).

Secondo l'invenzione, pertanto, detta fase d) di acidificazione della sospensione colloidale è effettuata mediante aggiunta di acidi minerali, in particolare acido cloridrico o, come notato, acido fluoridrico in soluzione diluita..

La separazione delle polveri dalla soluzione acquosa, di cui alla fase e) della procedura secondo l'invenzione, oltre che per sedimentazione, può essere effettuata ad esempio per filtrazione o per centrifugazione. Tali polveri, una volta raccolte, presentano purezza in Si superiore al 99% in peso.

Le polveri di silicio ottenute dalla fase e) del processo proposto possono essere conservate sotto soluzione acida, per esempio di acido cloridrico, che ne garantisce la stabilità per lunghi tempi. In alternativa, le polveri bagnate da soluzione acida possono essere essiccate in gas inerte (ad esempio azoto) e conservate poi nella medesima atmosfera.

Lo stadio di estrazione, così come sopra descritto, è in grado di estrarre dalle polveri di partenza una frazione compresa tra il 50% e il 90% del Si inizialmente presente. Tale variabilità dipende dal pH al quale è effettuato il processo, essendo i valori maggiori ottenuti per le condizioni maggiormente alcaline.

Se necessario tale stadio di estrazione può essere ripetuto, fino a raggiungere una resa di estrazione del silicio uguale o superiore al 90% rispetto a quello contenuto nelle polveri di partenza.

La soluzione acida ottenuta dopo la separazione del silicio, previa dissalazione (rimozione di NaCl presente) ad esempio mediante impianto a membrane o con resine a scambio ionico, viene ricircolata nel processo, è riciclata alla fase di condizionamento delle polveri.

Le caratteristiche specifiche dell'invenzione, così come i vantaggi della stessa e le relative modalità operative, risulteranno più evidenti con riferimento alla descrizione dettagliata presentata a titolo meramente esemplificativo nel seguito, assieme ai risultati delle sperimentazioni effettuate su di essa e alle illustrazioni esplicative dei disegni allegati, in cui:

la **Figura 1** mostra la tipica funzione di distribuzione delle dimensioni delle principali particelle solide presenti ordinariamente nelle sospensioni esauste di taglio (dove l'area sottesa da ciascuna curva è unitaria);

la **Figura 2** mostra la funzione di distribuzione delle dimensioni di particella cumulata (Particle Size Distribution di Figura 1) in funzione della velocità di sedimentazione calcolata con la legge di Stokes;

la **Figura 3** mostra la curva della purezza della frazione di overflow ($Si/(Si+SiC)$) in funzione del recupero di Si rispetto alla quantità inizialmente presente nella dispersione, i dati essendo ottenuti in acqua acida ($pH < 3$) e in solvente organico apolare; e

la **Figura 4** mostra uno schema a blocchi complessivo di un

processo per la separazione e il recupero del silicio e del carburo di silicio dalle sospensioni esauste taglio o dai loro addensati secondo l'insegnamento della presente invenzione.

Come è mostrato nel diagramma a blocchi della **Figura 4**, una possibile forma di attuazione del processo secondo l'invenzione viene applicata ad una sospensione di taglio esausta che è stata precedentemente trattata per il recupero del fluido sospendente (ad esempio applicando il processo che è oggetto della domanda di brevetto RM2007 A000677). Successivamente, le polveri vengono risospese in una soluzione acida e trattate in un idrociclone per la separazione contemporanea delle particelle di SiC con granulometria superiore a 5 μm , recuperabili per il processo di taglio, e del cloruro ferrico con cui si elimina una parte delle polveri di Fe della sospensione esausta.

La corrente di overflow dall'idrociclone contiene pertanto le particelle di SiC con diametro inferiore a 5 μm , l'intero quantitativo di Si, residui di Fe, il residuo del liquido sospendente, cloruro ferrino e acqua. È a partire da questa alimentazione che viene applicato il processo di recupero del silicio e di separazione del carburo di silicio fine residuo secondo la presente invenzione, che è illustrato nella parte inferiore del diagramma a blocchi di **Figura 4**, secondo quanto già precedentemente descritto.

ESEMPIO 1

Sperimentazione per la scelta del solvente

Le prove sono state effettuate su di una polvere di granulometria compresa tra 0,4 e 40 μm , contenente il 47% in peso di silicio e il

53% in peso di carburo di silicio. Le prove di sedimentazione delle polveri sono state eseguite in provette di materiale plastico (PE) del volume di 100 ml, di altezza pari a 10 cm, ad una temperatura pari a 25 °C.

La procedura adottata è stata la seguente: sono stati caricati, per solventi con densità superiore a 0,8 g/cm³, 8 g. di polvere da trattare e 72 g. di solvente (producendo una sospensione al 10% in peso in solidi); per solventi con densità inferiore a 0,8 g/cm³, 5 g. di polvere da trattare e 45 g. di solvente (producendo ancora una volta una sospensione al 10% in peso). Le provette sono state agitate fino ad omogeneizzazione della soluzione, dopodiché sono state lasciate a riposo e si sono misurati i tempi di sedimentazione.

Sono stati utilizzati solventi polari in numero cospicuo in modo da classificare un'ampia gamma di differenti composti (organici e non). In particolare sono stati esaminati:

- tra gli alcoli: metanolo, etanolo, cicloesano, glicole etilenico,
- tra i chetoni: acetone, metil-isobutilchetone (MIBK)
- tra gli eteri: metil-tert-butiletere, etere etilico
- tra gli esteri: etil-lattato
- tra gli acidi carbossilici: acido acetico
- tra gli altri solventi: acqua.

Tutti i solventi polari hanno portato alla formazione di sospensioni per le quali la sedimentazione non risultava completata se non dopo diverse ore, giorni ed in alcuni casi settimane. L'effetto di mantenere in sospensione le polveri è risultato essere più spiccato all'aumentare della polarità del solvente e della possibilità dello stesso

di formare legami ad idrogeno. Il solvente che di gran lunga è risultato essere quello con tempi di sedimentazione più lunghi è stato l'acqua. In questo caso si osserva la formazione di una sospensione colloidale stabile anche per 3-4 settimane.

Quale controprova, sono stati esaminati anche dei solventi apolari, ripetendo la procedura precedentemente descritta. In particolare sono stati esaminati i seguenti solventi apolari:

- tra gli alcani: pentano, esano, eptano, decano, undecano, dodecano, isoottano, etere di petrolio (40-60 °C)
- tra gli idrocarburi aromatici: benzene, toluene, o-, m-, p-xilene, etilbenzene
- tra i composti alogenati: cloroformio, diclorometano, bromometano, dibromometano, tetracloroetilene, tetracloruro di carbonio
- tra altri solventi: solfuro di carbonio, cicloesano, cicloesene, metilcicloesene.

Per tutti questi i casi non si è osservata la formazione di sospensioni stabili e per tutti si è osservata una rapida sedimentazione delle polveri, con tempi compatibili con la legge di Stokes.

In conclusione, la formazione di colloidi stabili nel tempo quando si ricorra a solventi polari ha suggerito la possibilità di sfruttare questa caratteristica per separare per sedimentazione successiva il Si dal SiC variando la forza ionica della sospensione. Considerando la compatibilità ambientale dei vari solventi polari e il loro costo la scelta dell'acqua quale solvente di elezione è stata quindi naturale.

ESEMPIO 2

Sperimentazione sul titolo (quantità di solido) della dispersione iniziale

Limitatamente all'uso dell'acqua quale solvente, le procedure sopra descritte sono state ripetute variando il contenuto di solido nella sospensione. Sono state pertanto preparate delle sospensioni contenenti, rispettivamente, il 3%, 5%, 10%, 15% e 20% in peso di solido, partendo da una polvere contenente l'11,8% in peso di particelle di silicio e con un contenuto di sospendente organico (PEG) residuo inferiore allo 0,01% in peso.

In tutti i casi si è osservata la formazione di un colloide stabile. Per le sospensioni contenenti più del 15% di solido si è notata la contemporanea precipitazione di parte del solido inizialmente presente. In tutti i casi il colloide formatosi presentava purezze in silicio superiori al 98,5%, con punte di purezza vicine al 100%. Dai dati si osserva che la capacità di carico del colloide, ossia la frazione in peso di silicio contenuta nella sospensione colloidale, è proporzionale alla quantità di silicio presente nella dispersione di partenza, con un fattore di correlazione prossimo al valore 0,5.

TABELLA 1.- Effetto del titolo della dispersione iniziale

Titolo dispersione (% solido)	3	5	10	15	20
% Si nella dispersione	0,36	0,59	1,18	1,78	2,37
% Si nel colloide	0,28	0,38	0,72	0,47	1,54
Purezza Si (% dry)	98,8	98,6	99,6	99,3	99,9
pH	10	10	10	10	11

ESEMPIO 3

Sperimentazione sul condizionamento della superficie delle particelle di silicio

Le particelle di silicio, in contatto con l'acqua, danno luogo alla formazione di un film sottile submicronico di ossido. Quest'ossido presenta delle valenze libere che consentono una ulteriore reazione con l'acqua per formare dei gruppi -Si-OH , necessari per la formazione del colloide. Tale processo è influenzato dal pH della soluzione e in particolare modo dalla natura del composto chimico usato per ottenere il pH desiderato. La polvere è stata pertanto messa in contatto con soluzioni acquose di diversi acidi e basi. In particolare, tra gli acidi sono stati esaminati:

- tra gli acidi minerali non ossidanti: acido cloridrico
- tra gli acidi minerali ossidanti: acido nitrico, acido solforico
- tra gli acidi organici carbossilici: acido ossalico
- tra le basi: idrossido di sodio

I valori di pH esaminati sono stati compresi tra 0 e 4 nel campo acido e tra 7 e 10 nel campo alcalino.

Il contatto con soluzione alcalina, anche a freddo, ha dato luogo all'innesco della reazione di ossidazione del silicio a metasilicato solubile. Pertanto il mettere in contatto le polveri direttamente con una soluzione alcalina non è indicato per gli scopi della presente invenzione.

Il contatto della polvere con i diversi acidi non dà luogo al consumo quantitativamente apparente del silicio. Una volta che il pH della sospensione acida è corretto e portato nel campo d'interesse (ossia pH

compreso tra 5 e 10) non in tutti i casi si osservata la formazione di un colloide stabile. In particolare, la formazione di colloide si osserva per trattamenti con acido cloridrico e acido ossalico, mentre non la si osserva per trattamento con acidi ossidanti.

In ogni caso, se dopo il trattamento con acidi il pH della sospensione è aumentato sino al campo alcalino, a freddo (temperatura inferiore ai 30°C) non si osserva una sensibile solubilizzazione del silicio a metasilicato, permanendo il sistema stabile per diversi giorni.

In conclusione, per effettuare il condizionamento delle polveri è preferibile ricorrere ad acido cloridrico (o ad un acido minerale non ossidante) o ad acido ossalico (o ad acido carbossilico non ossidante).

ESEMPIO 4

Sperimentazione sull'impiego di polveri o di sospensioni acquose

Alcuni processi di trattamento delle sospensioni di taglio possono produrre direttamente delle sospensioni acquose di polveri di silicio e di carburo di silicio. Pertanto, è necessario stabilire se sia necessario partire da polveri essiccate oppure sia possibile partire da dette sospensioni acquose.

Sono state quindi esaminate delle sospensioni acquose al 20% in solidi, il cui tenore di silicio rispetto al secco era del 60% in peso, mantenute a pH inferiore a 3 a causa della presenza di diversi tipi di acido. Queste sospensioni sono state diluite per ottenere un tenore di solido del 3% e il loro pH è stato aggiustato negli intervalli 5-9. Tutte le sospensioni messe in contatto con acidi ossidanti, in queste condizioni, non hanno dato luogo alla formazione di sospensioni colloidali. Tutte

quelle precedentemente contattate con HCl, una volta innalzato il valore del pH, hanno dato luogo alla formazione di una sospensione colloidale stabile.

Pertanto, anche tenendo conto dei risultati descritti nell'Esempio 3, ai fini del processo è indifferente partire da polveri o da sospensioni acquose. È invece importante evitare il contatto con acidi ossidanti o con miscele di acidi minerali e composti ossidanti (quali, ad esempio, l'acqua ossigenata).

ESEMPIO 5

Sperimentazione sulla presenza o aggiunta di agenti tensioattivi

Partendo da una polvere contenente il 24,9% in peso di Si, precedentemente condizionata mediante lavaggi con HCl, è stata preparata una sospensione acquosa a pH 10 contenente il 12,5% in peso di solido totale. Da essa sono stati ricavati due campioni, ad uno dei quali è stato aggiunto del tetrametilammonio idrossido (TMAH) in quantità corrispondente allo 0,3% in peso. Il TMAH è un sale di ammonio quaternario suggerito dalla letteratura per stabilizzare le sospensioni di polveri di silicio e di carburo di silicio. Entrambi i campioni hanno dato luogo alla formazione di una sospensione colloidale stabile surnatante e di un precipitato quale corpo di fondo.

La percentuale di solido presente nella sospensione surnatante di natura colloidale è stata dell'1,04% in peso per il campione contenente TMAH e dello 0,64% per il campione senza aggiunta di tensioattivo. Per contro il titolo in silicio (rispetto al secco) nei due campioni è stato del 92,6% e del 96,6%. È quindi evidente che la presenza di tensioattivi

aumenta il contenuto totale di solido nella sospensione surnatante ma parallelamente ne riduce la purezza in silicio.

ESEMPIO 6

Sperimentazione sul rapporto tra il contenuto di sospendente residuo (PEG) e la purezza in silicio della sospensione colloidale ottenuta

Il sospendente polietilenglicole residuo ha proprietà tensioattive, e quindi è in grado di aumentare la percentuale di carburo di silicio nella sospensione surnatante. È pertanto importante stabilire qual è il tenore di PEG residuo che può essere tollerato ai fini di massimizzare la purezza in silicio della sospensione colloidale surnatante.

Allo scopo sono state preparate, a partire da una polvere contenente il 9,7% in peso di silicio, delle sospensioni al 3% in peso di contenuto totale di solido. Le sospensioni sono state mantenute a pH 10 per ottenere una sospensione colloidale stabile. Precedentemente alla preparazione delle sospensioni, le polveri di partenza sono state sottoposte a dei cicli di lavaggio/condizionamento con soluzioni di acido cloridrico. Un campione di tali polveri è stato poi essiccato ed analizzato mediante analisi termogravimetrica differenziale in flusso d'aria per poter determinare il contenuto di organico residuo. È stata ottenuta la seguente serie di dati:

(segue tabella)

TABELLA 2.- Effetto del contenuto di disperdente residuo

% PEG	1,12	0,51	0,1	0,067	0,001
Sospensione colloidale	si	si	si	si	si
% solido in sospensione	0,347	0,385	0,390	0,438	0,428
Purezza Si (% dry)	49,2	89,6	91,1	93,4	98,4
Recupero Si	37	75,5	85,2	93,8	92,8

Si vede quindi che è necessario spingere l'eliminazione dei disperdenti sino alle soglie dello 0,1% in peso per ottenere purezze superiori al 90%. Preferibilmente, per ottenere purezze superiori al 98%, il tenore dei disperdenti nelle polveri secche deve essere inferiore allo 0,05%. La presenza dei disperdenti organici è infatti deleteria per il recupero quantitativo delle polveri di silicio e per la loro purezza.

ESEMPIO 7

Sperimentazione sulla scelta del pH per ottenere la sospensione colloidale

Per verificare il valore del pH necessario per massimizzare le prestazioni di processo sono state preparate due sospensioni al 3% in peso di solido totale a partire da una polvere contenente l'8,3% di silicio (rispetto al secco). Tali polveri sono state precedentemente condizionate mediante lavaggi con soluzioni acquose di acido cloridrico sino a portare il contenuto di PEG residuo inferiore al valore soglia precedentemente individuato. La prima sospensione è stata portata a pH 7 mentre la seconda a pH 10.

La purezza in silicio della sospensione colloidale surnatante (rispetto al secco) è risultata analoga nei due casi, rispettivamente 99,5%

e 99,8% in peso. Diverso però è stato il recupero di silicio (silicio estratto/silicio originariamente presente) che è stato rispettivamente del 49,9% e del 99,5%. È quindi evidente che operare a pH alcalino consente prestazioni di processo migliori rispetto al caso di pH neutro.

Nelle prove illustrate la separazione tra surnatante e solido è stata condotta per sedimentazione; pertanto è necessario lasciare sedimentare le polveri di SiC per un tempo sufficientemente lungo affinché esse si depositino sul fondo del recipiente, così da garantire una separazione efficiente delle due fasi. Più convenientemente, per ridurre il tempo di esecuzione delle prove, la rimozione delle polveri di SiC dalla sospensione colloidale di Si è ottenuta ricorrendo alla centrifugazione. I dati relativi a questa sperimentazione sono riassunti nella successiva TABELLA 3.

TABELLA 3. - *Effetto del pH della dispersione*

pH	3	5	7	8	10
Titolo dispersione (% solido)	3	3	3	3	3
%Si nelle polveri	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
Sospensione colloidale	si	si	si	si	si
% solido in sospensione	0,347	0,385	0,390	0,438	0,428
%Si in sospensione	0,170	0,345	0,355	0,409	0,421
Purezza Si (% dry)	49,2	89,6	91,1	93,4	98,4
Recupero Si	37	75,5	85,2	93,8	92,8

La presente invenzione è stata descritta con riferimento ad alcune sue forme di realizzazione specifiche, ma è da intendersi che va-

riazioni o modifiche potranno essere ad essa apportate dagli esperti nel ramo senza per questo uscire dal relativo ambito di protezione.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la separazione di una miscela di polveri risultanti dalla separazione del liquido sospendente da una sospensione abrasiva esausta proveniente dal taglio o da altre lavorazioni meccaniche di materiali di silicio, o da un addensato di detta sospensione esausta, nei due principali costituenti di detta miscela di polveri, il silicio (Si) e il carburo di silicio (SiC), comprendente le operazioni di:

- a) condizionamento delle polveri di detta miscela di polveri mediante uno o più lavaggi con soluzioni acquose di acidi minerali e/o acidi organici e successiva separazione delle polveri risultanti dalle acque di lavaggio;
- b) aggiunta alle polveri risultanti dalla fase di condizionamento precedente di una soluzione acquosa a pH compreso tra 6 e 10 contenente uno o più idrossidi alcalini, e formazione di una sospensione colloidale arricchita in Si e di un precipitato arricchito in SiC;
- c) separazione di detto precipitato arricchito in SiC da detta sospensione colloidale;
- d) acidificazione di detta sospensione colloidale risultante dalla fase precedente e conseguente precipitazione di Si purificato;
- e) separazione e recupero di detto precipitato di Si purificato.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta fase a) di condizionamento delle polveri è eseguita mediante uno o più lavaggi con una soluzione acquosa di acido minerale non ossidante.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui detto acido

minerale non ossidante è acido cloridrico, e la soluzione di lavaggio ha pH inferiore a 1.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta fase a) di condizionamento delle polveri è eseguita mediante uno o più lavaggi con una soluzione acquosa di acido organico carbossilico non ossidante.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui detto acido organico carbossilico non ossidante è acido ossalico, e la soluzione di lavaggio ha pH inferiore a 1.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta fase a) di condizionamento delle polveri è eseguita mediante uno o più lavaggi con una soluzione acquosa di acido minerale non ossidante, seguiti da uno o più lavaggi con una soluzione acquosa di acido organico carbossilico non ossidante e da un lavaggio finale con una soluzione acquosa di acido minerale non ossidante.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui detto acido minerale non ossidante è acido cloridrico, detto acido organico carbossilico non ossidante è acido ossalico e le soluzioni di lavaggio hanno pH inferiore a 1.

8. Procedimento secondo ognuna delle rivendicazioni 1-7, in cui al termine di detti uno o più lavaggi il contenuto di contaminanti organici presenti nelle polveri risultanti è inferiore al 2% in peso.

9. Procedimento secondo ognuna delle rivendicazioni 1-8, in cui detta soluzione acquosa aggiunta alle polveri in detta fase b) ha un pH compreso tra 9 e 10.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui detta soluzione acquosa ha una temperatura inferiore a 30 °C.

11. Procedimento secondo ognuna delle rivendicazioni 1-10, in cui detta soluzione acquosa è aggiunta alle polveri in detta fase b) in modo tale da ottenere un contenuto totale di solidi compreso tra il 3% e il 25% in peso.

12. Procedimento secondo ognuna delle rivendicazioni 1-11, in cui detta separazione della fase c) del precipitato arricchito in SiC da detta sospensione colloidale è effettuata per centrifugazione o per sedimentazione.

13. Procedimento secondo ognuna delle rivendicazioni 1-12, in cui detta fase d) di acidificazione di detta sospensione colloidale è effettuata mediante aggiunta di acidi minerali.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, in cui detto acido minerale è acido cloridrico.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 13, in cui detto acido minerale è acido fluoridrico in soluzione diluita.

16. Procedimento secondo ognuna delle rivendicazioni 1-15, in cui detta separazione della fase e) del precipitato di Si purificato è effettuata per centrifugazione, per sedimentazione o per filtrazione.

17. Procedimento secondo ognuna rivendicazioni 1-16, in cui detto precipitato di Si purificato recuperato dalla fase e) viene conservato in soluzione acida per acido minerale.

18. Procedimento secondo ognuna rivendicazioni 1-16, in cui detto precipitato di Si purificato recuperato dalla fase e) viene essiccato

in corrente di gas inerte e conservato nella medesima atmosfera.

ROMA, 22 Aprile 2008

p.p.: Politecnico di Milano

Garbo s.r.l.

BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

MB

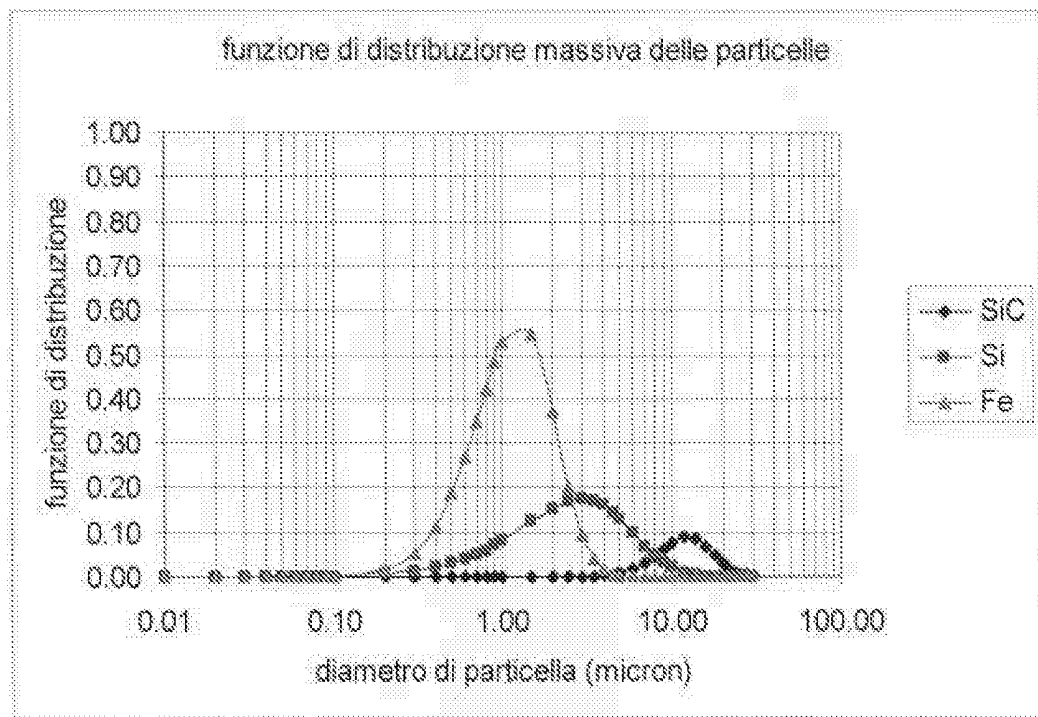


Fig. 1

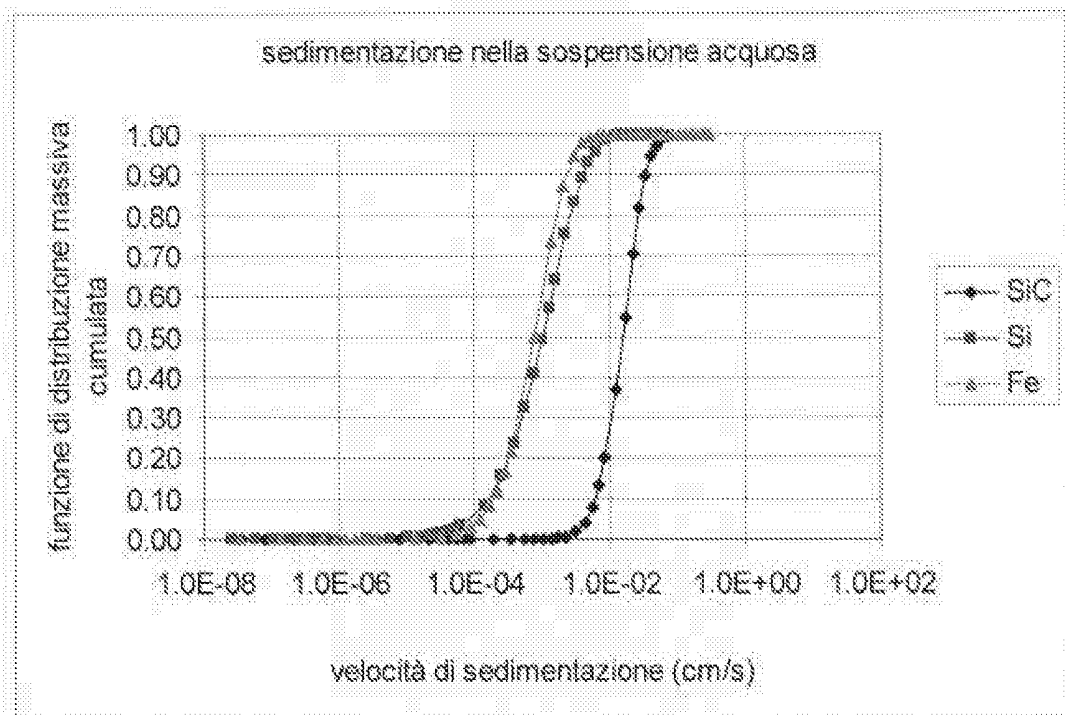


Fig. 2

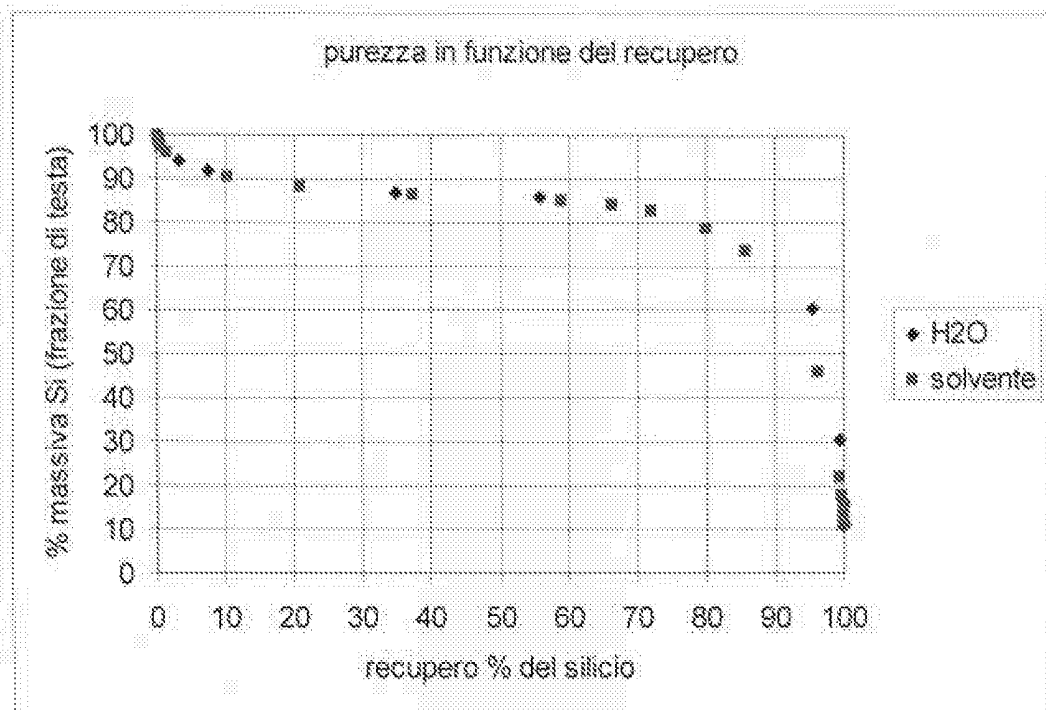


Fig. 3

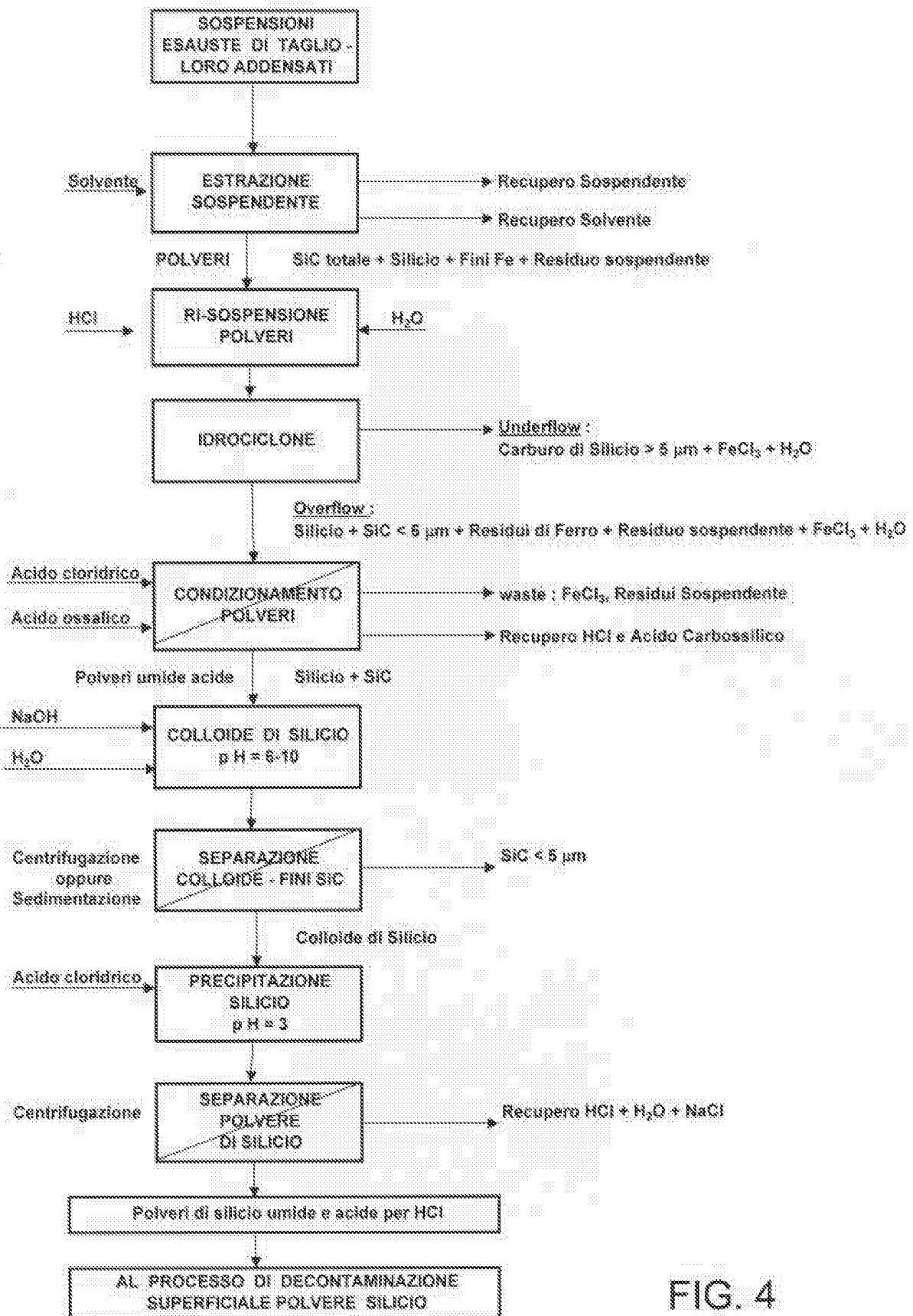


FIG. 4