

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 25**  
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok IX**

**Warszawa–Opole 2016**

---

TAMARA POCHWAŁA\*  
JERZY CZECHOWSKI\*\*  
JÓZEF BARAŃSKI\*\*\*

# Możliwości wykorzystania surowca odpadowego zawierającego SiC i Si w technologii materiałów ogniotrwałych

**Słowa kluczowe:** surowiec odpadowy, węglík krzemu, krzem, ogniwo fotowoltaiczne, beton ogniotrwały.

Zbadano podstawowe właściwości odpadu, który powstaje przy szlifowaniu płyt do ogniw fotowoltaicznych oraz sprawdzono możliwości jego wykorzystania jako dodatku do betonów ogniotrwałych. Oznaczono podstawowe właściwości betonów, takie jak: gęstość pozorną, porowatość otwartą, wytrzymałość na ściskanie i skurczliwość wypalania. Uzyskano wysoką wytrzymałość na ściskanie betonów zawierających odpadowy surowiec SiC/Si, po suszeniu powyżej 30 MPa, a po wypaleniu powyżej 80 MPa oraz niską porowatość otwartą ok. 15% i skurczliwość wypalania. Wyniki badań wskazują, że zawiesina odpadowego surowca SiC/Si, po odpowiedniej obróbce termicznej, może stanowić atrakcyjny, aktywny składnik osnowy betonów ogniotrwałych wpływający na kształtowanie mikrostruktury betonu i osiągnięcie jego wysokich właściwości wytrzymałościowych.

## 1. Wprowadzenie

Walorem opracowania wyrobów ogniotrwałych z udziałem SiC jest możliwość wykorzystania materiału odpadowego, powstającego w procesie wytwarzania ogniw fotowoltaicznych, stanowiącego zawiesinę głównie wysokiej czystości węgla krzemu i krzemu w glikolu polipropylenowym.

Zawiesina powstaje podczas operacji szlifowania powierzchni pokrytych krzemem przy użyciu mikronowej wielkości ziarna węgla krzemu z chłodziwem

---

\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, t.pochwala@icimb.pl

\*\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, j.czechowski@icimb.pl

\*\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, j.baranski@icimb.pl

w postaci glikolu polipropylenowego. Wykorzystanie odpadu wymaga rozdzielania fazy ciekłej i stałej zawiesiny oraz jej oczyszczenia. Oczekuje się, że zastosowanie materiału odpadowego o mikronowej i nanometrycznej wielkości cząstek stałych składników SiC i Si, który można uznać jako surowiec wtórny, pozwoli na otrzymanie pełnowartościowych materiałów do zastosowań wysokotemperaturowych, o wysokich właściwościach użytkowych, charakteryzujących się dużą odpornością na ścierające oddziaływanie czynników niszczących oraz dużą przewodnością cieplną, a w konsekwencji bardzo dużą odpornością na nagłe zmiany temperatury [1–2].

Materiał ten pojawił się na polskim rynku w 2012 r. i wykorzystywany był do uzyskania energii cieplnej w procesie spalania. Uznano, że może to być cenny surowiec wtórny do wytwarzania ceramiki do zastosowań wysokotemperaturowych. Efektem opracowania materiałów z wykorzystaniem surowca odpadowego byłoby zmniejszenie kosztów wytwarzania materiałów z udziałem drogich surowców, jakimi są SiC i Si. Cena węgla krzemu na rynku światowym wzrosła w stosunku do 2005 r. aż o 59 punktów procentowych [3]. Szczególnie wysoka jest cena frakcji najdrobniejszych, które obecne są w surowcu odpadowym. Zastąpienie go surowcem odpadowym, którego cena jest niższa, wpłynęłoby na obniżenie kosztów produkcji materiałów będących przedmiotem badań w ramach niniejszej pracy.

Celem pracy było zbadanie podstawowych właściwości odpadu, powstającego przy szlifowaniu płyt do ogniw fotowoltaicznych oraz sprawdzenie możliwości jego wykorzystania jako dodatku do betonów ogniotrwałych, zastępując część najdrobniejszą frakcji SiC i Si materiałem odpadowym w postaci mikroziarna SiC/Si, które otrzymano po obróbce cieplnej surowca odpadowego umożliwiającej usunięcie obecnego w odpadzie poliglikolu i utlenienie Si.

W ramach pracy dokonano analizy dostępnych próbek surowca odpadowego i przeprowadzono wstępne próby wykorzystania go po utlenieniu Si, jako dodatku do konkretnych betonów ogniotrwałych. W trakcie realizacji pracy okazało się, że surowiec przestał być dostępny. Przyczyną było zaniechanie produkcji ogniw fotowoltaicznych w Europie ze względu na import konkurencyjnych taniach ogniw z Chin. Podjęte przez Komisję Europejską działania, które miały chronić europejskich producentów, przyniosły skutek w postaci wzrostu cen tych produktów, zbyt późno jednak, aby europejski przemysł ogniw fotowoltaicznych mógł się odrodzić. Odczuł to również Zakład Materiałów Ogniotrwałych Vesuvius w Skawinie, gdzie zamknięto uruchomiony kilka lat wcześniej wydział produkcji tygli kwarcowych do topienia specjalnego szkła do zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych.

W związku z opisanymi zmianami, po uzyskaniu prezentowanych poniżej wstępnych wyników badań, zdecydowano o wstrzymaniu dalszej realizacji pracy.

## 2. Metodyka badań

W ramach pracy przeprowadzono wstępną charakterystykę surowca odpadowego SiC/Si, powstającego w procesie wytwarzania ogniw fotowoltaicznych, który uzyskano po usunięciu składników ciekłych (glikolu polipropylenowego). Składniki ciekłe odpadu usunięto przez odsączanie. Następnie, uzyskaną bardzo gęstą zawiesinę, wypalono w 800°C/2 h. Tak otrzymany surowiec odpadowy, zawierający mikroziarna SiC i Si, dodano do składu wyjściowego betonów ogniotrwałych. Wykonano dwie próbki betonu niskocementowego boksytowego A i B, o zmiennym udziale surowca odpadowego (10 i 15% wag.) oraz boksytu o frakcji poniżej 1 mm. Skład chemiczny zastosowanego boksytu zestawiono w tabeli 1, natomiast składy wyjściowe obu betonów przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 1  
Skład chemiczny zastosowanego boksytu

Skład	Udział [%]
SiO <sub>2</sub>	7,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,31
TiO <sub>2</sub>	3,36
CaO	0,35
MgO	0,26
K <sub>2</sub> O	0,25
Na <sub>2</sub> O	0,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17
ZrO <sub>2</sub>	0,13

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

T a b e l a 2

Skład wyjściowy betonu A i B

Skład [% masowy]	Beton A	Beton B
Boksyt 0–1 mm	20	15
Boksyt 1–3 mm	30	30
Boksyt 3–6 mm	20	20
Boksyt pył	7,5	7,5
Tlenek glinu MR70	5	5

cd. tab. 2

Skład [% masowy]	Beton A	Beton B
Odpad SiC/Si	10	15
Mikrokrzemionka 955U	2,5	2,5
Cement Górkal 70	5	5
0,15% wodny roztwór trójpolifosforanu sodu (TPS)	5,5	6,5
Castament® FS 20	0,12	0,12

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Próbki formowano przez wibrowanie na laboratoryjnym stole wibracyjnym. Wymiary próbek wynosiły  $h - \varnothing - 50$  mm (walce). Po wyciągnięciu próbek z form, suszono je w temperaturze  $110^{\circ}\text{C}/24$  h i wypalano w temperaturze  $1300^{\circ}\text{C}/2$  h.

Oznaczono podstawowe właściwości betonów z udziałem wyżej wymienionego surowca, takie jak: gęstość pozorną, porowatość otwartą, wytrzymałość na ściskanie i skurczliwość wypalania.

### 3. Wyniki badań

W pierwszym etapie pracy oznaczono podstawowe parametry materiału odpadowego, stanowiącego zawiesinę głównie wysokiej czystości węgla krzemu i krzemu w glikolu polipropylenowym. Właściwości wyżej wymienionego materiału odpadowego przedstawiono w tabeli 3. Po usunięciu składników ciekłych uzyskany surowiec wtórny zastosowano jako dodatek do betonów ogniotrwałych.

T a b e l a 3

Właściwości materiału odpadowego

Lp.	Parametr	Jednostka	Metoda badawcza	Zakres wykonania oznaczenia	Wyniki badań
1	Współczynnik refraktometryczny	$\%(v/v)/^{\circ}\text{Bx}$	IR-40	$> 0,1$	1,44
2	Gęstość w temperaturze $20^{\circ}\text{C}$	g/ml	PN-ISO 3675:1997	0,600–1,200	1,028
3	Lepkość kinematyczna – w temperaturze $40^{\circ}\text{C}$	$\text{mm}^2/\text{s}$	PN-EN ISO 3104:2004	1–500	$26,29_{\pm 0,05}$
4	Lepkość kinematyczna – w temperaturze $100^{\circ}\text{C}$	$\text{mm}^2/\text{s}$	PN-EN ISO 3104:2004	1–500	$2,969_{\pm 0,009}$
5	Zawartość wody metodą destylacyjną	%	PN-ISO 3733:2008	0,1–100	3,5
6	Zawartość stałych ciał obcych na sączku membranowym	%	PN-91/C-04178	0,002–100	$0,57^{***}$

cd. tab. 3

Lp.	Parametr	Jednostka	Metoda badawcza	Zakres wykonania oznaczenia	Wyniki badań
7	Wartość pH	pH	PN-89/C-04963	1-14	6,68
8	Popiół siarczanowy	%	PN-ISO 3987:2005	> 0,005	0,085
9	Pozostałość po spopieleniu	%	PN-92/C-40008/02	0,01-100	0,087
10	Temperatura krystalizacji po rozcieńczeniu wodą destylowaną w stosunku 1:1	°C	PN-93/C-40008/10	+20--70	-26,0
11	Temperatura wrzenia	°C	PN-92/C-40008/03	30-400	148/104**
12	Analiza spektralna: arsen bar beryl bor chrom cyna cynk glin kadm krzem magnez mangan miedź molibden nikiel ołów sód srebro tal tytan wanad wapń żelazo	mg/l	PB-132/02.2011	> 10	< 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> 4630/190* < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> 57/ < 10 <sup>*1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> < 10 <sup>1)</sup> 43 68/72*

\* – zawartość pierwiastka w przesączu.

\*\* – temperatura wrzenia po rozcieńczeniu próbki wodą destylowaną w stosunku 1:1.

\*\*\* – badanie wykonano na sączku z włókna szklanego, gdyż sączek celulozowy ulega rozpuczeniu.

&lt; 1) – poniżej oznaczalności.

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Próbka zawiesiny materiału odpadowego zawierała ok. 96% glikolu polipropylenowego, 3,5% wody oraz ok. 0,5% zanieczyszczeń stałych. Analiza zanieczyszczeń stałych wykazała zawartość SiC w ilości 20%, co stanowi ok. 0,1% masy całej próbki. Zanieczyszczenia stałe poddane spopieleniu wykazały zawartość w popiele mikroziarna SiC (ponad 99%) o wielkości 1,2  $\mu\text{m}$  oraz pojedyncze ziarna o wielkości 2  $\mu\text{m}$ .

Aby pozyskać odpadowy surowiec SiC i Si do zastosowań, jako składnik materiałów ogniotrwałych, należało odseparować składniki ciekłe zawiesiny od składników stałych. W tym celu zawiesinę odpadowego surowca poddano procesowi odsączania i wypalania. W wyniku tych procesów odsączono znaczną część glikolu polipropylenowego od surowca SiC i Si. W tabeli 4 przedstawiono skład chemiczny, natomiast w tabeli 5 skład fazowy odpadowego surowca SiC/Si po wypaleniu składników ciekłych.

T a b e l a 4  
*Skład chemiczny fazy stałej zawiesiny  
odpadowego surowca*

Skład	Udział [%]
SiO <sub>2</sub>	1,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,26
CaO	0,53
MgO	0,13
K <sub>2</sub> O	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,07
SiC	81,88
Si <sub>wolne</sub>	11,30

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

T a b e l a 5  
*Skład fazowy fazy stałej zawiesiny  
odpadowego surowca*

Skład	Udział [%]
SiC	88
Si	6,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hematyt	5,7
SiO <sub>2</sub> krystobalit	śladowe ilości
SiO <sub>2</sub> kwarc	śladowe ilości

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Z punktu widzenia technologii wytwarzania wyrobów ogniotrwałych istotny jest skład wyjściowy surowców. Wyniki badań składu chemicznego i fazowego fazy stałej zawiesiny odpadowego surowca przewidują jego wykorzystanie do wytwarzania reakcyjnie wiązanych tworzyw z SiC z osnową azotkową. W tym przypadku do składu wyjściowego możliwe jest wprowadzenie tego surowca, po usunięciu glikolu polipropylenowego, bez dodatkowej obróbki cieplnej. Obecność Si w odpadzie umożliwi ograniczenie udziału czystego Si, koniecznego do uzyskania odpowiedniej osnowy azotkowej, otrzymywanej w czasie reakcyjnego spiekania.

W przypadku zastosowania surowca zawierającego Si obok SiC, do wytwarzania ogniotrwałych betonów, konieczna jest wstępna obróbka cieplna w celu utlenienia Si. Krzem zawarty w odpadowym surowcu, niepoddany procesowi utleniania, reagowałby z wodą zawartą w betonie, szczególnie w środowisku alkalicznym z wydzieleniem wodoru, co skutkowałoby rozluźnieniem struktury betonu.

Mikronowe rozmiary ziaren krzemu powinny zapewnić uzyskanie aktywnej mikrokrzemionki, stanowiącej istotny składnik nisko- i ultraniskocementowych betonów ogniotrwałych. Walorem opracowania omawianych technologii, wykorzystujących surowiec wtórny zawierający SiC/Si, jest bezodpadowy charakter procesów.

W ramach pracy wykonano wstępne próby betonów ogniotrwałych, boksytowych A i B, z udziałem fazy stałej zawiesiny odpadowego surowca SiC/Si. Wyznaczono podstawowe właściwości próbek po suszeniu i wypaleniu, które zestawiono w tabeli 6, w której przedstawiono również, w celach porównawczych, właściwości niskocementowego betonu boksytowego, bez dodatku surowca opadowego SiC/Si, opracowanego w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach [4].

Tabela 6

*Właściwości betonu A i B oraz betonu boksytowego bez dodatku surowca odpadowego SiC/Si (próba odniesienia) po suszeniu 110°C/24 h i wypaleniu 1300°C/2 h*

Własność		Beton A	Beton B	Próba odniesienia [4]
Gęstość pozorna [g/cm <sup>3</sup> ]	110°C/24 h	2,83	2,76	2,82
	1300°C/2 h	2,83	2,77	2,81
Porowatość otwarta [%]	110°C/24 h	15,60	18,00	12,00
	1300°C/2 h	14,15	15,35	18,20
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	110°C/24 h	38,60	33,50	46,90
	1300°C/2 h	97,70	84,20	83,00
Skurczliwość wypalania [%]	h	+0,45	+0,90	0,00
	ø	+0,20	+0,35	+0,50

Źródło: Opracowanie własne.



Analizując powyższe wyniki badań można zauważyć, że otrzymane betony A i B charakteryzowały się zbliżonymi właściwościami. Uzyskano wysoką wytrzymałość na ściskanie dla obu betonów, po suszeniu powyżej 30 MPa, a po wypaleniu powyżej 80 MPa. Beton A, zawierający mniejszą ilość surowca odpadowego SiC/Si o 5% masowych niż beton B, charakteryzował się wyższą wytrzymałością na ściskanie po suszeniu i wypaleniu w 1300°C, niższą porowatością otwartą o ok. 15% oraz niższą skurczliwością wypalania. W obu przypadkach próbki betonów po wypaleniu wykazały rozszerzalność, przy czym w przypadku próbki A była ona dwukrotnie niższa niż w odniesieniu do próbki B. Wyższą gęstość pozorną po suszeniu i wypaleniu wykazywał beton A. Lepsze upakowanie cząstek osnowy tego betonu przełożyło się na uzyskanie wyższej wytrzymałości na ściskanie.

Porównanie właściwości próbek betonu A i B z próbą odniesienia wskazuje nieco wyższą wytrzymałość na ściskanie po wypaleniu oraz niższą porowatość otwartą po wypaleniu betonów opracowanych w niniejszej pracy. Natomiast lepszymi właściwościami po suszeniu charakteryzuje się beton bez dodatku surowca odpadowego SiC/Si.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że będąca przedmiotem badań w ramach niniejszej pracy faza stała produktu odpadowego, zawierająca obok SiC mikrocząstki Si, po odpowiedniej obróbce termicznej, mogłaby stanowić atrakcyjny, aktywny składnik osnowy betonów ogniotrwałych wpływający na kształtowanie mikrostruktury betonu i osiągnięcie jego wysokich właściwości wytrzymałościowych oraz prawdopodobnie odporności korozyjnej.

Dalszych badań zaniechano na tym etapie z przyczyn szerzej opisanych we wprowadzeniu.

## 4. Podsumowanie

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość wykorzystania materiału odpadowego powstającego przy szlifowaniu płyt z powłoką Si w czasie produkcji ogniw fotowoltaicznych w technologii wytwarzania materiałów ogniotrwałych o korzystnych właściwościach strukturalnych i mechanicznych.

W przypadku wznowienia ich produkcji w Europie i pojawienie się ponownie na rynku tego odpadu, uzyskane w prezentowanej pracy rezultaty stanowią podstawę do uruchomienia produkcji z jego wykorzystaniem\*.

---

\* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

## Literatura

- [1] Stobierski L., *Węglík krzemu: budowa, właściwości i otrzymywanie*, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 1996.
- [2] Nadachowski F., *Zarys technologii materiałów ogniotrwałych*, wyd. 2, Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice 1995.
- [3] Niepublikowane dane Stowarzyszenie Producentów Materiałów Ogniotrwałych, materiały w posiadaniu autorów.
- [4] Czechowski J., Malinowska T., Śliwa A., *Betony o zwiększonej odporności korozyjnej dla potrzeb energetyki*, cz. 2, Sprawozdanie nr 3722/100414/2N001S12/GB/BT/2012, niepublikowane.

TAMARA POCHWAŁA  
JERZY CZECHOWSKI  
JÓZEF BARAŃSKI

### THE POSSIBILITIES OF USING WASTE MATERIAL CONTAINING SiC AND Si IN REFRACTORIES TECHNOLOGY

**Keywords:** waste material, silicon carbide, silicon, photovoltaic cell, refractory castable.

The basic properties of waste material arising in grinding of plates for photovoltaic cells were examined and the possibility of its use as an additive for bauxite-based refractory castables was tested. The essential properties of castables such as bulk density, open porosity, cold crushing strength and firing shrinkage were determined. The high cold crushing strength values of higher than 30 MPa and higher than 80 MPa after drying and firing, respectively, were obtained for castables containing an addition of SiC/Si waste material, as well as a low open porosity of about 15% and low firing shrinkage. The results of these investigations show that the slurry of the SiC/Si waste material after appropriate heat treatment can be used as an attractive, active component of the matrix of refractory castables influencing the formation of microstructure and thus making it possible to achieve their high strength.