

Franciszek PLEWA, Piotr PIERZYNA, Wojciech RADZIKOWSKI
Politechnika Śląska, Gliwice
Politechnika Częstochowska, Częstochowa

ANALIZA TECHNOLOGII I WYNIKI BADAŃ UTYLIZACJI DROBNOFRAKCYJNYCH ODPADÓW SZLIFIERSKICH

Streszczenie. Materiały ściernie odzyskiwane z odpadów szlifierskich mogą być utylizowane w technologiach przedstawionych na rys. 4. Flotacja i separacja magnetyczna frakcji metalicznych z odpadów szlifierskich zapewnia uzyskiwanie czystych koncentratów metali i materiałów ściernych o czystości powyżej 97%. Węglik z odzysku mogą być wykorzystywane w produkcji ścierniw, farb i powłok antykorozyjnych. Koncentraty metali znaleźć mogą zastosowanie jako składniki specjalnych stali stopowych.

ANALYSIS OF TECHNOLOGY AND RESULTS OF TESTS OF FINE GRAINED POLISHING WASTE UTILISATION

Summary. Abrasives recovered from polishing waste might be utilised as it is shown in Fig. 4. Flotation and magnetic separation of metallic fractions from polishing waste produce very pure concentrates of metals and abrasives, with purity level above 97%. Recovered carbides might be used in production of abrasive materials and anti-corrosion paints and covers. Metallic concentrates might be used as a component of special alloyed steels.

1. Wstęp

Wymagania dotyczące ochrony środowiska wymuszają działania mające na celu wdrażanie technologii ograniczających ilości powstających odpadów głównie poprzez ponowne włączenie ich składników w cykl technologiczny.

Daje to w efekcie możliwość odzyskania pełnowartościowych, czasami drogich i deficytowych surowców, przy jednoczesnym obniżeniu kosztów produkcji oraz ograniczeniu zakresu składowania odpadów. Jedną z interesujących grup odpadów

przemysłowych, które potencjalnie są źródłem cennych surowców, to tak zwane odpady szlifierskie. Powstają one głównie w przemyśle górniczym i maszynowym jako efekt uboczny procesów szlifowania i polerowania powierzchni metalicznych syntetycznymi materiałami ściernymi. Odpady te występują głównie w postaci uwodnionych (zaolejonych) szlamów zawierających w swoim składzie drobne frakcje metali oraz ścierniwa. Z tego też względu odpady te częstokroć klasyfikowane są jako materiały niebezpieczne. Od szeregu lat prowadzone są badania nad możliwością utylizacji wymienionych odpadów, a ich efektem są opracowane i wdrożone metody odzysku oraz ponownego wykorzystania poszczególnych składników znajdujących się w tych odpadach [1, 2, 3, 4, 5, 6].

2. Charakterystyka wybranych odpadów przemysłowych pochodzących z procesów szlifierskich

Najbardziej interesujące ze względu na skład jakościowy są te odpady szlifierskie, które zawierają w swoim składzie cenne metale rzadkie, takie jak na przykład: kobalt, wolfram, molibden, tytan, wanad itp. Odpady tego rodzaju występują głównie w hutach zajmujących się produkcją stali stopowych specjalnego przeznaczenia. Poniżej przedstawiono charakterystykę wybranych odpadów szlifierskich:

Tabela I

Skład jakościowy wybranych odpadów szlifierskich

Źródło powstawania odpadów	Części metaliczne [%]	Części ceramiczne [%]	Płyn obróbkowy [%]
Obróbka magnesów trwałych typu ALNICO	62,12	31,07	5,21
Szlifowanie elementów wykonanych z wolframu i molibdenu	75,64	20,12	4,10
Obróbka szlifierska stali 3H13	64,80	33,40	–
Obróbka szlifierska stali N9E	90,10	7,90	–
Obróbka szlifierska stopów przeznaczonych do produkcji tzw. wiertel widiowych	68,51	27,15	3,90

Fracje metaliczne znajdujące się w odpadach szlifierskich przedstawionych w tab. 1 zawierają w swoim składzie szereg cennych i deficytowych metali.

Przykładowy skład chemiczny części metalicznych zawartych w szlamach szlifierskich pochodzących z obróbki stopów ALNICO przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2

Skład chemiczny odpadów zawierających stopy ALNICO

Próbka	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cu	Mo	Co	Al.
1.	1,65	0,07	0,59	0,42	0,12	11,8	1,7	ślad	20,0	5,3
2.	2,5	0,09	0,71	0,38	0,17	14,1	2,8	ślad	17,1	6,0
3.	1,95	0,07	0,48	0,33	0,15	13,5	2,8	ślad	18,8	7,4

Faza stała zawarta w szlamach szlifierskich charakteryzuje się niskim uziarnieniem, tzn. większość składników odpadów występuje w klasie ziarnowej poniżej 200 μm . Przykładową analizę sitową przedstawiono w tab. 3.

Tabela 3

Analiza sitowa wybranej, uśrednionej próbki szlamu szlifierskiego

Klasa ziarnowa [mm]	γ [%]	$\Sigma\gamma$ [%]	Części metaliczne [%]	Części ceramiczne [%]
+ 0,16	7,3	7,3	51,22	48,07
0,16-0,09	12,8	20,1	60,07	38,75
0,09-0,071	16,3	36,4	80,31	18,97
0,71-0,04	18,1	54,5	84,12	15,03
- 0,04	45,5	100,0	94,71	5,32
Σ	100,0	-	81,08	17,32

Obecność w niektórych szlamach szlifierskich resztek emulsji wodno-olejowych stosowanych jako chłodziwo praktycznie uniemożliwia rozdział części metalicznej od ścierniwa oraz jest jednocześnie źródłem węgla, który w wielu przypadkach negatywnie wpływa na jakość produkowanych stopów (w przypadku stopu ALNICO dopuszczalna zawartość C nie może przekraczać 0,06%). Wysokie temperatury występujące w strefie obróbki szlifierskiej przyspieszają zużycie emulsji, która reagując z tlenem tworzy nietrwałe nadtlenki rozkładające się w dalszej fazie procesu, co w efekcie prowadzi do powstania takich związków, jak : asfalteny, karbeny, karboidy, kwasy, żywice itp.

Podczas składowania szlamów niska temperatura powoduje z kolei wytrącanie się kryształów parafiny. Ponadto stosowanie różnego typu emulsji olejowych zawierających różne dodatki może spowodować wzajemne reakcje chemiczne prowadzące w efekcie do powstania trudnych do przewidzenia związków pochodzenia organicznego.

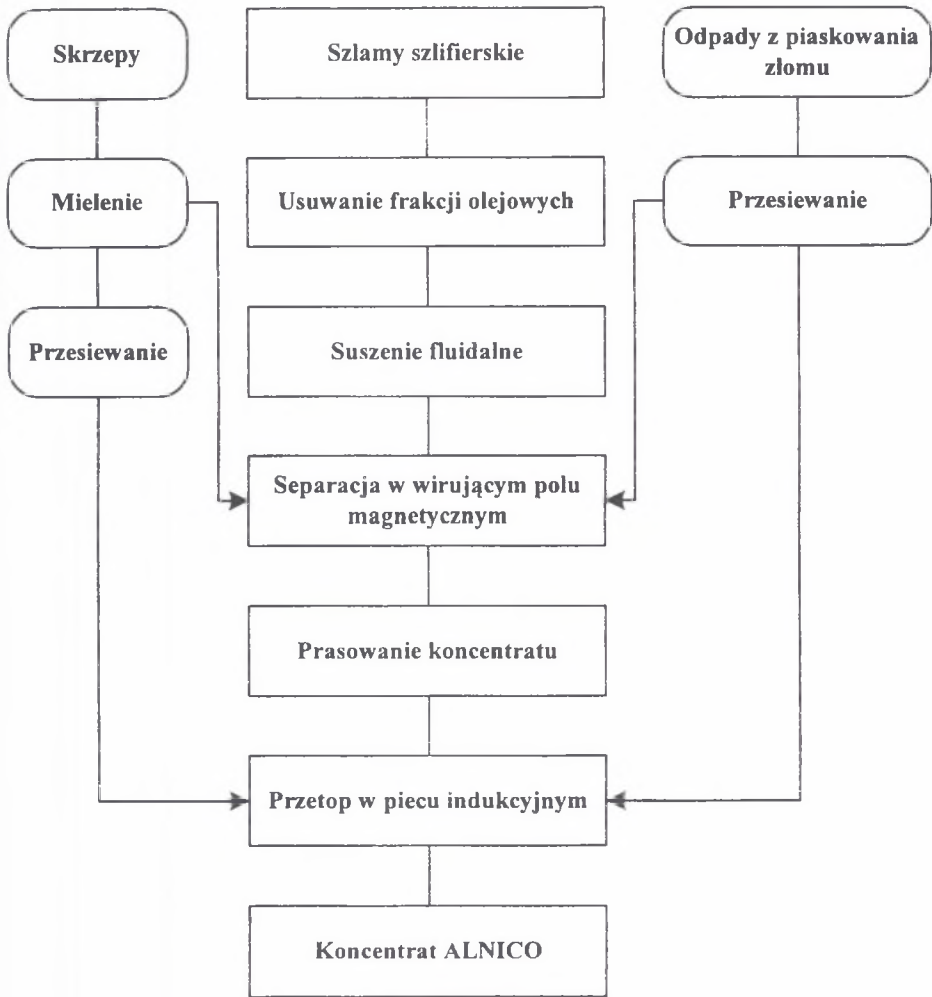
3. Procesy rozdziału materiałów wchodzących w skład odpadów szlifierskich

Największym problemem związanym z utylizacją odpadów szlifierskich jest konieczność uzyskania w jednostkowych procesach rozdziału koncentratów metalicznych o bardzo wysokim stopniu czystości. Wynika to z faktu, że stosowane do produkcji stali stopowych specjalnego przeznaczenia metale charakteryzują się bardzo niską zawartością domieszek, takich jak np. węgiel, glinokrzemiany, które w dużych ilościach występują w odpadach.

Dlatego też np. do produkcji magnezów typu ALNICO można by zastosować odzyskane z odpadów koncentraty metaliczne pod warunkiem, że zawierają one nie mniej niż 98% składnika użytecznego.

Jednostkowymi procesami rozdziału, które mogą zagwarantować otrzymanie z odpadów szlifierskich koncentratów o najwyższym stopniu czystości, są: separacja w tzw. wirującym polu magnetycznym oraz flotacja. Skuteczność tych metod rozdziału jest jednak uwarunkowana usunięciem w pierwszej fazie z odpadów frakcji olejowej, której obecność praktycznie uniemożliwia selektywny rozdział metalu od ścierniwa.

Na rys. 1 przedstawiono przykładowy schemat procesu utylizacji odpadów zawierających stopy ALNICO.



Rys. 1. Utylizacja odpadów zawierających stopy ALNICO
 Fig. 1. Utilisation of waste comprising ALNICO alloys

Usunięcie pozostałości fazy olejowej z odpadowych szlamów realizowane jest poprzez kąpiel w mieszaninie SPC. Proces ten przebiega przy zachowaniu odpowiednich parametrów technologicznych, tzn. dawki SPC, temperatury, pH środowiska, zagęszczenia kąpieli oraz czasu. W efekcie uzyskuje się produkt o zawartości fazy olejowej poniżej 0,15%. Ścieki powstałe w trakcie odolejania oczyszczane są w procesach: koagulacji, filtracji, sorpcji na węglu aktywnym.

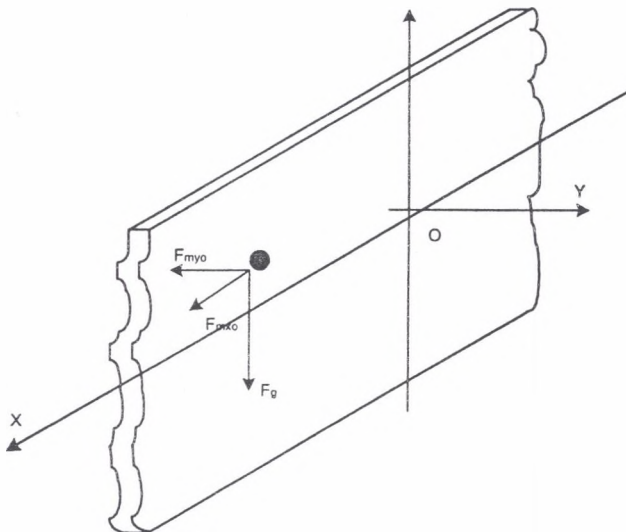
Odwodniony materiał suszony jest następnie w warstwie fluidalnej, co pozwala uniknąć miejscowego przegrzania, a co za tym idzie - jego utlenienia. Suszenie przebiega

w temperaturze około 250°C w złożu piaskowym o uziarnieniu 3 mm. Po zakończonym procesie suszenia rozdział ścierniwa od części metalicznej prowadzony jest w separatorze z tzw. wirującym polem magnetycznym.

Głównym elementem konstrukcyjnym tego separatora jest płyta wykonana z blach transformatorowych, zawierająca uzwojenie trójfazowe, która przy zasilaniu prądem trójfazowym sinusoidalnym, symetrycznym tworzy biegnące pole magnetyczne wywołane przez wirujący układ biegunów magnesów trwałych. Kierunek ruchu pola magnetycznego wyznacza się na podstawie geometrycznego usytuowania uzwojeń oraz kolejności faz prądu zasilania. Kierunek ten można również wyznaczyć za pomocą cienkiej płytki wykonanej z materiału niemagnetycznego, która zachowuje się tak samo jak bieznik w elektrycznym silniku trójfazowym liniowym. Kierunek ruchu tej płytki wyznacza kierunek ruchu pola magnetycznego separatora.

Na ziarno magnetyczne w obszarze roboczym separatora działają następujące siły:

- siła magnetyczna w kierunku osi O_x - F_{mxo} ,
- siła magnetyczna w kierunku osi O_y - F_{myo} ,
- siła tarcia o powierzchnię nadbiegunową - F_x ,
- siła ciężkości - F_g .



Rys. 2. Rozdział sił działających na ziarno magnetyczne na powierzchni nabiegunnikowej separatora z ruchomym polem magnetycznym

Fig. 2. Division of forces acting on a magnetic grain on the poling surface of a moving magnetic field separator

Przy rozpatrywaniu kinetyki ziarna magnetycznego przyjmuje się, że proces separacji odbywa się w środowisku powietrznym, a separator usytuowany jest w pozycji pionowej, tzn. oś przyjętego układu współrzędnych jest równoległa do kierunku przyspieszenia ziemskiego i skierowana ku górze (rys. 2), a prędkość pola magnetycznego separatora jest dodatnia względem osi OX.

Wyniki pomiarów z separacji magnetycznej w obszarze wirującego pola magnetycznego pozwalające uzyskiwać koncentraty metaliczne o bardzo wysokiej czystości i wysokim uzysku przedstawiono w tab. 4.

Tabela 4

Separacja magnetyczna odpadów szlifierskich (stop ALNICO)

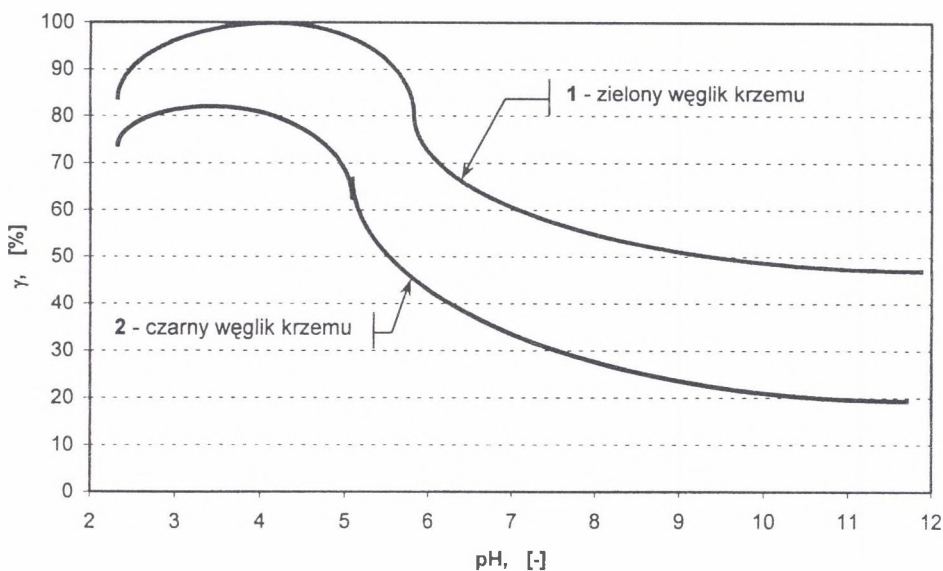
Warunki separacji	Produkt	Wychód γ [%]	Części metaliczne λ [%]	Ścierniwo + SiO ₂	$\gamma \cdot \lambda$	Uzysk metal
Liczba par biegunów uzwojenia - 8 podziałka biegunowa - 0,0625 prędkość biegnącego pola - 6,25 m/s	Produkt niemagne- tyczny	37,5	0,51	98,20	19,13	0,3
	Produkt magnety- czny	62,5	99,17	0,23	6198,13	99,7
Σ		100			6217,26	100

Otrzymany po procesie separacji magnetycznej koncentrat metaliczny jest drobno uziarniony (głównie frakcje <100 μ m). Wysoka aktywność w stosunku do tlenu składników stopowych (aluminium oraz żelaza) jak również silnie rozwinięta powierzchnia powodują, że bezpośredni przetop tego materiału w piecu indukcyjnym prowadzi do powstania dużych ilości żużla, a co za tym idzie - strat niklu i kobaltu. Stąd też w następnej kolejności jest on poddawany procesowi prasowania. W wyniku tego procesu niszczone są błonki tlenkowe na poszczególnych ziarnach metalicznych oraz ulega poprawie przewodnictwo cieplne koncentratów. Przygotowany w ten sposób wsad topiony jest w piecu indukcyjnym wraz z żelazem „Armco” w temperaturze ok. 1700°C.

Roztopiony metal wlewany jest następnie do wody w celu uzyskania jednorodnego pod względem zawartości składników stopowych granulatu.

Granulat ten stanowi pełnowartościowy materiał wsadowy, który może być stosowany bezpośrednio w procesie wytopu magnezów trwałych.

W przypadku gdy w odpadach szlifierskich części metaliczne nie wykazują własności magnetycznych (np. wolfram, molibden), selektywny rozdział materiału ściernego od tych metali można przeprowadzić wykorzystując różnice we własnościach powierzchniowych składników odpadów w procesie flotacji pianowej. Materiały ścierne, takie jak węgiel krzemu i elektrokorund, dobrze flotują przy użyciu kolektorów anionowych, takich jak np. oleinian sodowy - $C_{17}H_{33}COONa$, (rys. 3).



Rys. 3. Flotacja węgla krzemu w roztworze $C_{17}H_{33}COONa$ o stężeniu $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

Fig. 3. Flotation of silicon carbide in $C_{17}H_{33}COONa$ solution with concentration $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

W efekcie rozdziału flotacyjnego uzyskuje się produkt pianowy zawierający czyste ścierniwo oraz frakcję metaliczną, również o bardzo wysokim stopniu czystości. Wyniki pomiarów procesu flotacji przedstawiono w tab. 5.

Tabela 5

Flotacja odpadów szlifierskich (wolfram, molibden)

Warunki flotacji	Produkt	Wychód	Węglík krzemu	Części metaliczne	$\gamma \cdot \lambda$	Uzysk metalu
		γ [%]	[%]	λ [%]		[%]
Oleinian sodu - 200 g/Mg pH - 4,5 zagęszczenie - 150 g/dm ³ czas flotacji ok. 3min	Koncentrat pianowy	35,0	97,83	1,24	43,4	0,7
	Pozostałość metaliczna	65,0	2,06	98,04	6372,6	99,3
Σ		100			6416,0	100

W wyniku jednostkowych procesów rozdziału, takich jak: separacja magnetyczna w obszarze wirującego pola magnetycznego oraz flotacja uzyskuje się koncentraty metaliczne oraz materiały ściernie zawierające od 97% do ponad 99% składnika użytecznego.

Przedstawiony na rys. 1 schemat utylizacji odpadów szlifierskich może być praktycznie stosowany do utylizacji każdego rodzaju takich odpadów. W przypadku gdy mamy do czynienia z odpadami pochodzącymi z suchej obróbki metali bądź z takiej obróbki, w której stosowanym chłodziwem jest woda, proces odolejania jest pomijany.

Zależnie od rodzaju metalu występującego w odpadach (metal magnetyczny lub niemagnetyczny) stosowane są wymiennie procesy rozdziału w wirującym polu magnetycznym lub rozdział flotacyjny.

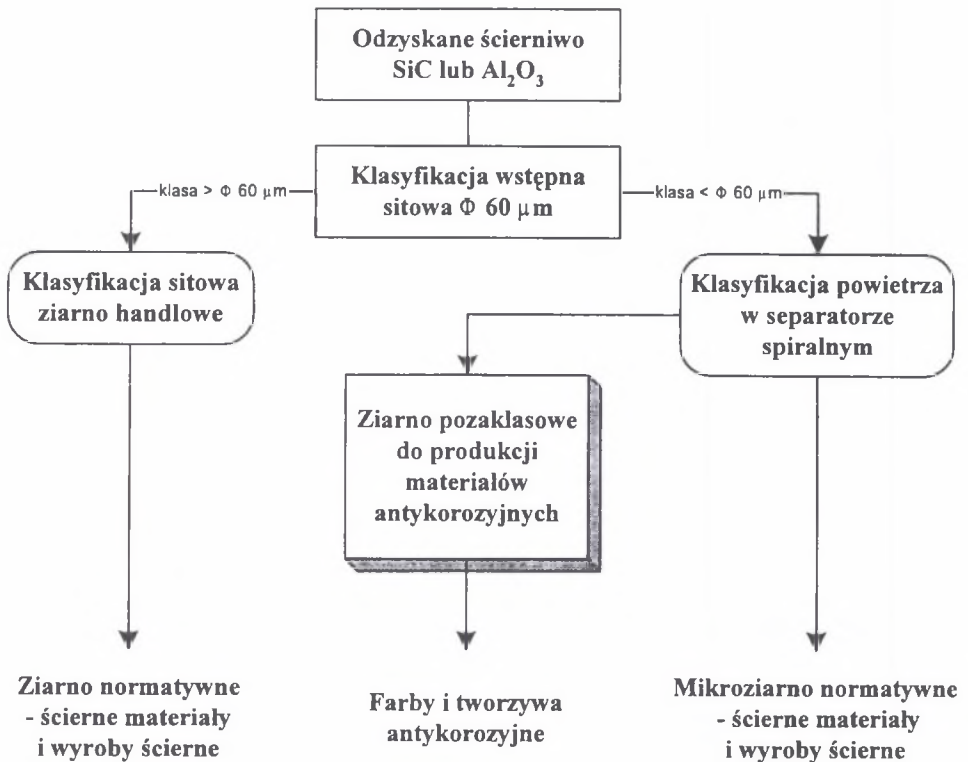
Odzyskane w efekcie stosowania tej technologii metale w postaci sprasowanej lub sproszkowanej stanowią pełnowartościowy surowiec stosowany w procesach wytopu różnego rodzaju stali stopowych. Przykładowo otrzymane z odpadów koncentraty ALNICO są stosowane jako dodatek przy produkcji magnesów trwałych w ilościach do 20% masy wsadowej. Podobnie odzyskany z odpadów wolfram i molibden w postaci proszku - jako dodatek do stali stopowych. Opisanie technologie zostały z powodzeniem wykorzystane między innymi w Hucie „Baildon” w Katowicach.

Osobny problem stanowi zagospodarowanie odzyskanego z odpadów szlifierskich ścierniwa. Uzyskane w efekcie separacji w obszarze wirującego pola oraz flotacji materiały ściernie, takie jak węglík krzemu lub elektrokorund odznaczają się bardzo wysoką czystością. Jednak w trakcie szlifowania materiały te ulegają skruszeniu, co daje w efekcie zbiór ziaren

o bardzo zróżnicowanym uziarnieniu. Istnieje więc konieczność klasyfikacji ziarna ściernego w celu uzyskania klas ziarnowych o wymiarach normatywnych.

W trakcie procesów klasyfikacji powstaje stosunkowo duża ilość ziarna ściernego o wymiarach niezgodnych z wymaganiami norm, w związku z czym jego wykorzystanie w przemyśle materiałów ściernych jest niemożliwe.

W wyniku prowadzonych badań i prób opracowano oryginalną technologię zastosowania odpadowych materiałów ściernych do produkcji wyrobów antykorozyjnych (rys. 4), wykorzystując doskonałą odporność węgla krzemu na działanie różnorodnych mediów chemicznych, gazowych i ciekłych.



Rys. 4. Schemat utylizacji odzyskanego z odpadów szlifierskich ścierniwa
Fig. 4. Utilisation procedure of an abrasive recovered from polishing waste

Opracowano szereg receptur farb antykorozyjnych oraz tworzyw na bazie chemoutwardzalnych żywic, które z powodzeniem zostały zastosowane do ochrony konstrukcji stalowych i betonowych szczególnie narażonych na działanie czynników

korozyjnych. Produkty te, zawierające w swoim składzie między innymi węgiel krzemu, odznaczały się w praktyce dużo lepszą jakością od standartowych materiałów antykorozyjnych (np. farb miniowych).

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań i analiz dotyczących utylizacji drobnofrakcyjnych odpadów szlifierskich można wysunąć następujące wnioski:

1. Odpady szlifierskie zawierają w swoim składzie szereg cennych i deficytowych surowców możliwych do ponownego wykorzystania w cyklu technologicznym.
2. Jednostkowe procesy rozdziału - flotacja oraz separacja w wirującym polu magnetycznym, pozwalają odzyskać z odpadów koncentraty metali oraz materiałów ściernych o bardzo wysokim stopniu czystości (powyżej 97%), przy jednocześnie wysokim uzysku.
3. Odzyskany z odpadów materiał ścierny (np. węgiel krzemu) może być wykorzystany do produkcji materiałów antykorozyjnych wysokiej jakości.
4. Odzyskana z odpadów frakcja metaliczna stanowi pełnowartościowy wsad do produkcji stali stopowych specjalnego przeznaczenia.

LITERATURA

1. Plewa F., Radzikowski W.: Zastosowanie ruchomego pola magnetycznego w procesie utylizacji przemysłowych odpadów poszlifierskich. I Międzynarodowa Konferencja: Przeróbki kopalni, Zakopane 1995.
2. Plewa F., Radzikowski W.: Technologia odzysku stopów zawierających nikiel i kobalt z odpadów hutniczych. I Międzynarodowa Konferencja Przeróbki Kopalni, Zakopane 1995.
3. Plewa F., Radzikowski W.: Ocena możliwości zastosowania odpadowego SiC do produkcji farb antykorozyjnych. Międzynarodowa Konferencja: Ochrony środowiska w przemyśle węglowym i metali nieżelaznych, Szklarska Poręba 1998.
4. Radzikowski W. i in.: Sposób utylizacji materiałów odpadowych, zwłaszcza poszlifierskich. Patent nr 176769, 1999.

5. Radzikowski W. i in.: Antykorozyjna i matowa farba fталowa. Zgłoszenie patentowe nr 308798, 2000.
6. Plewa F., Radzikowski W.: Ocena możliwości odzysku i wykorzystania odpadowych, twardych materiałów syntetycznych do produkcji wyrobów ściernych. Zeszyty Naukowe Pol. Śl., s. Górnictwo, z. 244, Gliwice 1999.

Recenzent: Dr inż. Leon Łukwiński

Abstract

The paper presents characteristics, kinds, and compositions of waste that become into existence in polishing processes. On the basis of original research an optimal separation method and processing technologies of these materials have been developed. A possibility of their practical re-use in industry have been also presented. Polishing waste consists mostly of metallic residues and ceramic fractions. Composition of selected kinds of polishing waste has been presented in Table 1. Chemical composition of selected waste has been presented in Table 2. Grain-size distribution of a sample of polishing waste has been shown in Table 3. A scheme on Fig. 1 demonstrates the flowchart of utilisation procedure of polishing waste. Technology of oil removal from the waste has been described as well as the magnetic separation of metallic fractions. Basics of magnetic separation of metallic grains have been illustrated in Fig. 2. and the process parameters are gathered in Table 4. Residues of non-metallic abrasive materials might be separated with use of flotation. Flotation of silicon carbide has been presented in Fig. 3. Flotation parameters of polishing waste containing molybdenum and wolfram are shown in Table 5.