

Amelia ZIELIŃSKA, Włodzimierz SZCZEPANIAK*,
Monika ZABŁOCKA-MALICKA, Piotr RUTKOWSKI**

RECYKLING MATERIAŁOWY MATERIAŁÓW ŚCIERNYCH (NA PRZYKŁADZIE TARCZY SZLIFIERSKIEJ)

W pracy zastosowano metodę przekształcania tarczy ścierniej polegającą na zgazowaniu w atmosferze pary wodnej próbki dysku fibrowego, przeznaczonego do szlifowania stali węglowej. Proces realizowano w pionowym reaktorze kwarcowym wypełnionym złożem katalitycznym, w temperaturze około 800°C, ze stałym przepływem pary wodnej. Otrzymano trzy produkty: fazę gazową, fazę wodną (tzw. „kondensat”) oraz stałą pozostałość w ilości 61,7 % wyjściowej masy próbki. Kondensat analizowano metodą chromatografii gazowej (GC-MS), wykazując w ten sposób praktycznie całkowitą konwersję połączeń organicznych. Poziom substancji smolistych wynosił 0,95 mg/27 g próbki tarczy ścierniej. Wykonano także analizę zawartości fluorków w kondensacie metodą chromatografii jonowej. Stały produkt poddano separacji na sicie o średnicy oczek 4 mm. Wydzielono dwie frakcje: mineralną (szary proszek) i ziarna ściernie (nasyp) Cubitron II, o budowie materiału wyjściowego, które można powtórnie zastosować w procesie produkcyjnym materiałów ściernych.

1. WPROWADZENIE

Materiały ściernie, powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu, to materiały służące do obróbki różnorodnych typów powierzchni. Procesy ścierania m. in.: drewna, lakieru, metalu, ceramiki, skóry, kompozytów i innych, zachodzą dzięki właściwościom ziaren ściernych (różne wielkości, postać związana czy luźna). W przypadku zastosowania ziaren ściernych w postaci związanej powstają tzw. związane materiały ściernie, a wśród nich: kamienie szlifierskie, pilniki, osetki lub ściernice trzpieniowe. Ziarna ściernie uformowane są za pomocą masy ceramicznej lub żywicy syntetycznej w odpowiednią ściernicę, a następnie utwardzone w procesie obróbki cieplnej.

* Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław, email: amelia.zielinska@pwr.edu.pl.

** Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław.

W grupie materiałów ściernych spojonych rozróżnia się także: elastyczne materiały ściernie, w przypadku których ziarna ściernie utrwalane są za pomocą środka wiążącego (żywicy syntetycznej) na nośniku (papier lub płótno lniane). Drugą grupę tworzą narzędzia ściernie nasypowe do których należą: arkusze ściernie (papiery, płótna), taśmy ściernie, krążki oraz tarcze listkowe. Papier, włókno lub folia z tworzywa sztucznego stanowią podłoże, do którego za pomocą spoiwa klejowego lub żywicznego przytwierdzone są ziarna ściernie. Podstawowym budulcem ziaren ściernych są zarówno materiały naturalne jak i syntetyczne (elektrokorund, węgiel krzemu, regularny azotek boru oraz najtwardszy z nich - diament) [1,3]. Obecność wymienionych związków sprawia, że odpadowe materiały ściernie, w tym tarcze szlifierskie, są atrakcyjnym źródłem cennych składników, które odzyskane mogą być ponownie wykorzystane. Dotychczas znane są cztery metody recyklingu: chemiczne, termiczne (spalanie), mechaniczne i biologiczne. Według nielicznych doniesień literaturowych, pierwsze z nich są uważane za najkorzystniejsze do odzysku ścierniwi wtórnych z materiałów ściernych o spoiwie ceramicznym, a drugie z wymienionych są odpowiednie do odzysku ziaren ściernych ze złomu ściernego o spoiwie żywicznym [5, 7]. W Polsce metoda termiczna zyskała uznanie w latach 80. ubiegłego wieku, ale brak odpowiedniej techniki spalania odgazów i filtracji bardzo drobnych, tłustych popiołów lotnych uniemożliwił jej dłuższe stosowanie [5]. W nowszym opracowaniu z roku 2008 [7], Wasielewski R. i Stelmach S. przedstawili termiczne przekształcanie tarcz tnących i papieru ściernego, w celu odzysku elektrokorundu.

Nieliczne publikacje dotyczące termicznego przekształcania złomu ściernego, wskazują na potrzebę poszukiwania nowych, efektywnych procesów do odzysku wartościowych ścierniwi, przyczyniając się tym samym do zmniejszenia ilości odpadowych materiałów ściernych.

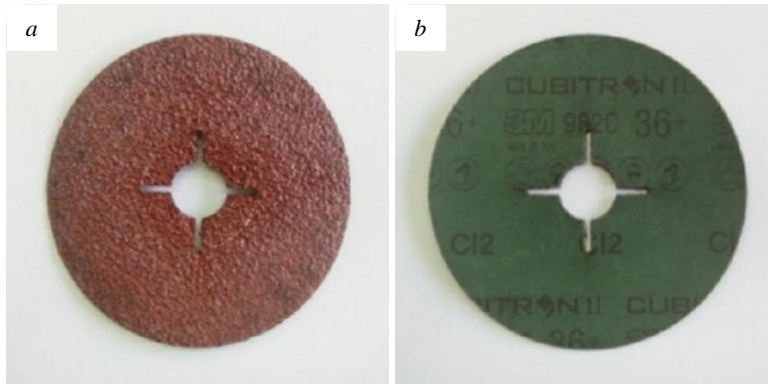
2. MATERIAŁY

2.1. TARCZA SZLIFIERSKA (KRĄŻEK FIBROWY)

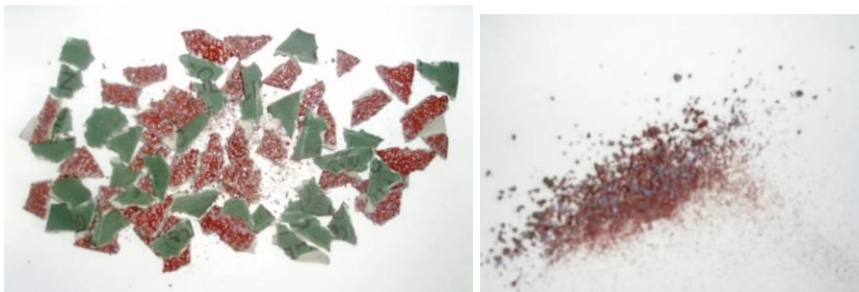
Udostępniony przez firmę 3M (Dział materiałów ściernych) materiał w postaci krążka fibrowego 982C CUBITRON™ II zastosowano w eksperymencie zgazowania parą wodną. Dysk fibrowy Cubitron II, o wymiarach 115mm x 22mm (4 nacięcia) zbudowany jest z podłoża w postaci włókniny (fibry). Do podłoża, przy pomocy spoiwa żywicznego - mieszanina utwardzonych żywic (producent nie udostępnił informacji dotyczącej rodzaju zastosowanych żywic), przytwierdzone są ziarna ściernie tzw. nasyp Cubitron II. W tabeli 1 przedstawiono skład materiałowy tarczy ścierniej (na podstawie karty charakterystyki producenta [2]) i zawartości poszczególnych składników próbki tarczy przyjęte do dalszych rozważań (skrajna kolumna tabeli 1).

Tego rodzaju materiał ścierny nasypowy, wykonany za pomocą technologii precyzyjnego kształtowania ziaren ściernych, służy do szlifowania stali węglowej.

Do eksperymentu tarczę ścierną (rys. 1 a i b) rozdrobiono manualnie na niewielkie fragmenty (rys. 2) i umieszczono w reaktorze kwarcowym.



Rys. 1. Krążek fibrowy a) warstwa wierzchnia z ziarnami Cubitron II b) warstwa spodnia



Rys. 2. Krążek fibrowy po rozdrobieniu

Tabela 1. Skład materiałowy tarczy szlifierskiej, według [2]

Nazwa substancji	Nr CAS	% wag	% wag (założenie)
Kalcynowana glina kaolinitowa	66402-68-4	10-30	18
Heksafluoroglinian sodu	15096-52-3	5-20	15
Fluorek wapnia	7789-75-5	0,25-1,5	1
Węglan wapnia	1317-65-3	1-5	3
Utwardzona żywica	Mieszanina	5-15	10
Podłoże z włókniny	Mieszanina	35-70	50
Dodatek stalowy	Mieszanina	0-5	3

2.2. MATERIAŁ KATALITYCZNY

Podstawę elementów katalitycznych stanowiła glina, pozyskana z lokalnego złoża w powiecie dzierzoniowskim. Oryginalną, surową glinę suszono w temperaturze otoczenia, a następnie sproszkowano w laboratoryjnym młynku wibracyjnym typu LAB-09-200 (firmy EKO-LAB). Frakcję poniżej 0,25 mm użyto do wytworzenia wilgotnych ziaren katalizatora.

Preparatykę oparto na procedurze podanej w pracy [3]. Odważone ilości składników: glinę i węglan wapnia (prekursor) homogenizowano w misie porcelanowej, dodając glikol polietylenowy oraz wodę, aby otrzymać masę o odpowiedniej plastyczności. Składniki użyto w następujących proporcjach wagowych 21:52:11:16. Z utworzonej masy formowano granulki o średnicy 10 mm i grubości 3–4 mm, które suszono w temperaturze 120°C przez 24 godziny. Następnie kalcynowano je w piecu typu P300 firmy Nabertherm GmbH z następującą procedurą: ogrzewanie do temperatury 950°C przez 9 godzin, wygrzewanie w tej temperaturze przez 3 godziny i swobodne kilkugodzinne chłodzenie do około 100°C. Suszeniu i wypalaniu towarzyszyły ubytki masy, odpowiednio 16 i 46%. Finalny produkt (rys. 3) był glinokrzemianem o zbliżonej zawartości glinu i krzemu (odpowiednio 9,0 i 11,6% wag.) z dużym udziałem wapnia (21% wag.). Charakterystyczną cechą elementów katalitycznych było to, że przygotowano je z prostych, łatwo dostępnych, lokalnych surowców, metodą typową dla wytwarzania ceramiki.



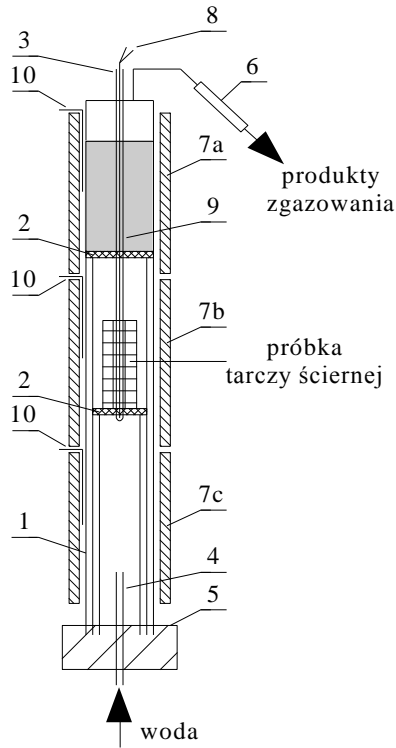
Rys. 3. Katalizator wapniowy zastosowany w procesie

2.3. UKŁAD EKSPERYMENTALNY

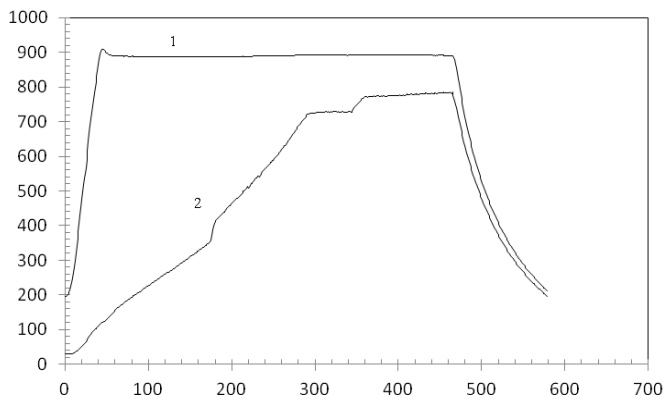
Proces zgazowania parą wodną tarczy szlifierskiej prowadzono w pionowym reaktorze złożonym z trzech rur kwarcowych o różnych średnicach ($\varphi_{zew.}$: 22, 30 i 38 mm) i długościach (odpowiednio $h = 500, 750$ i 1000 mm) włożonych „jedną w drugą” od najkrótszej (najmniejszej średnicy) do najdłuższej (o największej średnicy) - (1), na rysunku poniżej (rys. 4).

Na zakończeniach dwóch wewnętrznych rur umieszczono przekładki perforowane ze stali żaroodpornej (2): górną i dolną. Dolna stanowiła podstawę dla próbki tarczy ścierniej. Natomiast górna przekładka (z otworem na osłonkę termopary), utrzymywała usypowe złożo katalizatora (9), na którym ułożono fragmenty rurek kwarcowych i warstwę maty ognioodpornej (podpora dla masy uszczelniającej reaktor). Centrycznie we wnętrzu reaktora umieszczono osłonkę (3) dla dwóch termopar rejestrujących, opierającą się o dolną przekładkę. Dwie termopary pomiarowe typu K (8) połączone z rejestratorem temperatury (Apar, AR 206/8), rozmieszczono we wnętrzu reaktora (w kwarcowej osłonce) w następujący sposób: pierwsza - w próbce fragmentów krążka fibrowego, druga - w złożu katalitycznym. Od dołu reaktora (w rurę o najmniejszej średnicy) wprowadzono lancę kwarcową - (4) ($h = 170$ mm, $\varnothing_{zew.} = 17$ mm), z luźnym wypełnieniem korundowym, zapobiegającym przegrzewaniu się wody, doprowadzającą parę wodną pod zgazowywane złożo próbki. W dolnej części reaktora zastosowano uszczelnienie wodne (5). W górnej części reaktora, znajdującej się poza strefą grzewczą, umieszczono szklany łącznik ze szlifem, zatopiony w termoodpornej masie silikonowej (wytrzymałość termiczna do 285°C), wyprowadzający fazę gazową generowaną w trakcie procesu do chłodnicy Liebiga (6).

Uszczelniony układ przed procesem przepłukiwano argonem przez 1 godzinę. Następnie uruchamiano ogrzewanie pieców: górnego – złożo katalizatora (temperatura docelowa 900°C , szybkość narostu $20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) i dolnego – złożo zgazowywanej próbki (temperatura pośrednia 150°C , szybkość narostu $4^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) i ogrzewanie doprowadzanej wody. Po osiągnięciu w próbce tarczy ścierniej temperatury około 100°C (katalizator – około 800°C , obie temperatury wskazywane przez termopary rejestrujące), rozpoczynano zasilanie układu w parę wodną. Wodę podawano z szybkością $0,59$ cm³/min za pomocą pompy perystaltycznej. Następnie fragmenty tarczy ścierniej ogrzewano do temperatury 350°C z szybkością $2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ Gdy w materiale poddawany zgazowaniu osiągnięto zadaną temperaturę, ogrzewanie kontynuowano do temperatury 800°C ze zmienioną szybkością narostu $3^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ Po osiągnięciu temperatury 770°C , proces prowadzono jeszcze przez 100 minut, do prawie całkowitego zaniku wydzielania fazy gazowej. Profile temperaturowe zarejestrowane dla opisanych wyżej dwóch punktów pomiarowych przedstawiono na wykresie – rys. 5. Po zakończeniu eksperymentu piece górny i środkowy chłodzono (około $20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$), tak aby w złożu katalizatora osiągnąć temperaturę około 195°C , a w złożu próbki – około 125°C , również piec dolny, odpowiadający za zasilanie parą wodną. Dozowanie wody wyłączono, gdy oba złoża, reakcyjne i katalizatora, osiągnęły temperaturę około 400°C .



Rys. 4. Reaktor kwarcowy do zgazowania tarczy szlifierskiej w atmosferze pary wodnej: 1 - rury kwarcowe; 2 - przekładki perforowane utrzymujące; 3 - kwarcowa osłonka dla termopar rejestrujących; 4 - lanca kwarcowa; 5 - uszczelnienie wodne; 6 - chłodnica Liebiga; 7a, b, c - rurowe piece oporowe; 8 - termopary pomiarowe typu K; 9 - złożo katalizatora; 10 - termopary sterujące typu K



Rys. 5. Profile temperaturowe zarejestrowane podczas procesu zgazowania próbki tarczy ścierniej w atmosferze pary wodnej: 1 - złożo katalizatora, 2 - zgazowywana próbka

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. OPIS PRODUKTÓW I BILANS MATERIAŁOWY

W próbie zgazowania otrzymano trzy rodzaje produktów: fazę gazową, kondensującą wodną oraz stałą pozostałość. Wydzielanie gazu o intensywnym zapachu siarkowodoru i związków organicznych obserwowano od temperatury około 100°C, z maksymalną szybkością wydzielania w temperaturze 150°C. Otrzymany kondensat (119,24 g), pozostał przezroczysty, lekko mętny, miał odczyn kwaśny – około 4 (oznaczenie papierkiem wskaźnikowym) i charakteryzował się intensywnym organicznym zapachem (wyczuwalny naftalen). Stały produkt procesu stanowiła niebieska pozostałość z niewielką ilością czarnych drobin węgla – rys. 6a której niewielka część przywarła lekko do osłonki termopary – rys. 6b. W całej masie pozostałości widoczne są regularne, trójkątne, niebieskie ziarna.

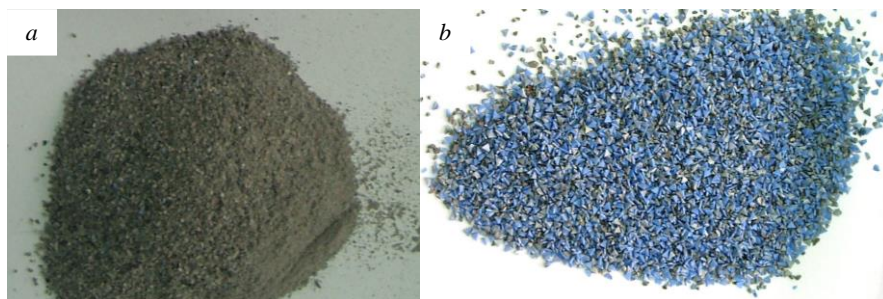


Rys. 6. Pozostałość po procesie zgazowania parą wodną materiału tarczy ścierniej (9,89 g) - (a), część pozostałości przytwierdzona do osłonki termopary (0,40 g) - (b)

Tabela 2. Bilans masowy próbki tarczy ścierniej poddanej procesowi zgazowania

Wsad [g]	Produkt końcowy [g]	Ubytek masy [g]
26,89 (100% wag.)	10,29 (61,7% wag)	16,6 (38,3% wag)

Pozostałość z procesu zgazowania, poddano prostemu rozdzielaniu mechanicznemu – rozcierano ją delikatnie w moździerzu agatowym a następnie dokonano podziału, przesiewając materiał na sicie o średnicy oczek 0,4 mm. W ten sposób otrzymano dwie frakcje: $\varphi < 0,4$ mm – szary proszek (rys. 7a) oraz $\varphi > 0,4$ mm – trójkątne ziarna z pozostałością szarej „matrycy” (rys. 7b).

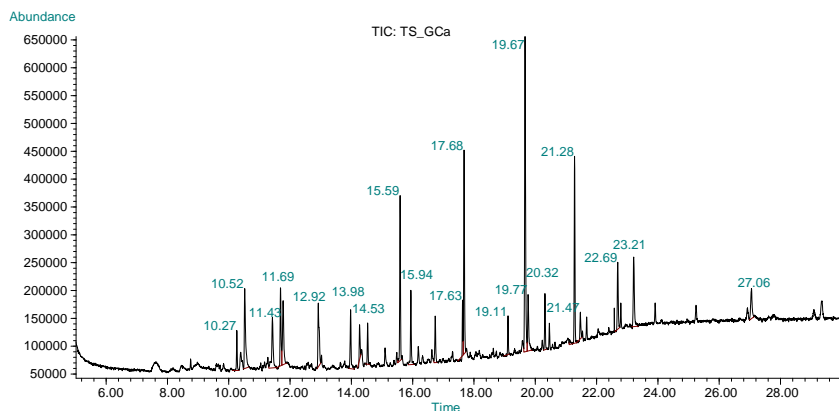


Rys. 7. Pozostałość po procesie zgazowania (a) frakcja $\varphi < 0,4$ mm, (b) frakcja $\varphi > 0,4$ mm

We frakcji kondensującej wodnej oznaczono zawartość związków organicznych. Ekstrakt (1 μ l roztworu) analizowano za pomocą chromatografu gazowego HP6890, wyposażonego w detektor masowy HP5973 kolumnę kapilarną HP1701 (30 m x 0,25 mm z 14%-cyanopropylphenyl-86%-dimethyl-siloxanowym polimerem o grubości 0,25 μ m). Gazem nośnym był wysokiej czystości hel. Kolumnę wygrzewano w 40°C przez 3 minuty, a następnie zwiększano jej temperaturę do 250°C z szybkością 10°C/min. i utrzymywano w tej temperaturze przez kolejne 10 minut. Czułość masowa aparatu wynosiła 15–400 jednostek. Identyfikację organicznych połączeń wykonano za pomocą bazy NIST. Poniżej w tabeli 3 przedstawiono zawartość związków organicznych (w mg) w kondensacie a chromatogram przedstawiono na rysunku 8.

Tabela 3. Wyniki analizy chromatograficznej (GC-MS) związków organicznych w kondensacie

Czas retencji [min.]	Nazwa związku	Zawartość związku [mg]
10,27	Dodekan	0,02
10,52	Fenol	0,07
11,43	3,5,5-trimetylo-2-cykloheksen-1-on	0,05
11,70	Naftalen	0,05
11,77	Metylofenol	0,06
12,92	3,5- dimetylofenol	0,06
19,75	Fenantren	0,38
19,83	Antracen	0,08
22,75	Fluoranten	0,08
23,28	Piren	0,10



Rys. 8. Chromatogram kondensatu

Wykonano także analizę zawartości jonów fluorkowych w kondensacie metodą chromatografii jonowej (Dionex Ion Chromatography). Próbkę rozcieńczono 10-krotnie. Zawartość fluorków wynosiła 145,45 ppm (0,015%).

Wyniki wskazują iż zgazowano praktycznie całkowicie poddające się temu składniki tarczy: żywice oraz podłoże fibrowe, o czym świadczy ubytek masy – 16,6 g (38,3% wag.), stanowiący sumaryczną masę próbki pierwotnej. Stały produkt procesu nie zawierał pozostałości węglowych, możliwe było manualne wydzielenie frakcji: obojętnej mineralnie („szary proszek”) i drugiej w postaci ziaren ściernych Cubitron II. Według producenta 3M specjalnie formowany niebieski nasyp Cubitron II jest wartościowym materiałem, który w zużytych tarczach, w obrębie ich środka, pozostaje niezmienny. Sprawdzenie właściwości fizykochemicznych otrzymanego ścierniwa powinno być przedmiotem dalszych prac.

Na podstawie wyników analizy chromatograficznej (GC-MS) można uznać iż, w temperaturze około 800°C, na złożu katalitycznym następowała natychmiastowa konwersja substancji smolistych, o czym świadczy zawartość związków organicznych wykrytych w eksperymencie. Z masy materiału wyjściowego (26,9 g) otrzymano zaledwie 0,95 mg kondensujących połączeń węglowodorowych. Na podstawie założeń dotyczących składu tarczy ścierniej tj. zawartości frakcji organicznej w próbce pierwotnej (60%) określono, iż masa ta stanowi $5,89 \cdot 10^{-3}\%$. Warto dodać, iż zastosowane w eksperymencie złożo katalityczne wytworzono z pospolitego materiału mineralnego (lokalnej gliny) połączonej z prostymi prekursorami (dodatkami), co ma duże znaczenie w przypadku prowadzenia procesu na większą skalę.

Konwersja złożonych węglowodorów z parą wodną, wspomagana katalitycznie prowadzi do powstania gazu syntezowego, którego głównymi produktami są CO i H₂. Otrzymany gaz jest produktem o istotnej wartości energetycznej, który może być przesyłany, wykorzystywany jako reagent bądź oczyszczany. Termiczne przekształca-

nie materiałów ściernych (zawierających fluor), może także prowadzić do wydzielania uciążliwych składników gazowych w postaci fluorowodoru. W omawianym eksperymencie źródłem jego emisji może być fluoroglinian sodu (Na_3AlF_6). Według patentu dotyczącego wytwarzania powleczonych ziaren ściernych [3], ten złożony fluorek metalu alkalicznego stosowany jest jako środek wiążący w materiałach ściernych. Obecność innego potencjalnego źródła fluoru czyli fluorku wapnia (CaF_2 , temperatura topnienia 1418°C) nie nastręcza takich trudności, gdyż jest on praktycznie nielotny, stabilny w temperaturze procesu (około 800°C), a stała równowagi reakcji $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CaO} + 2\text{HF}(\text{g})$ wynosi w temperaturze 800°C $3,4 \cdot 10^{-8}$ (w niższych temperaturach ma mniejszą wartość). W omawianym eksperymencie w kondensacie „wychwycono” 0,017 g jonów fluorkowych, uwzględniając początkową zawartość fluoru w materiale (2,2 g), co daje 0,79% fluorowodoru. Zatem istotne w dalszych badaniach będzie zmodyfikowanie układu badawczego pod kątem efektywności usuwania/zatrzymywania HF, dodatkowe mycie gazu lub pochłanianie na wypełnieniach o charakterze alkalicznym. Prace nad tym aspektem procesu będą miały ogromne znaczenie przy projektowaniu potencjalnej instalacji termicznego przetwarzania (zgazowania w atmosferze pary wodnej) materiałów ściernych.

4. PODSUMOWANIE

W wyniku procesu zgazowania w atmosferze pary wodnej usunięto materiały organiczne (żywice i włókninę) zawarte w tarczy szlifierskiej. W ten sposób możliwa była dezintegracja jej spojonej struktury i odzysk składników (ziaren ściernych), które stanowią o wartości tego typu odpadu. Nasyp wtórny Cubitron II (ziarna ścierne), uwolniony ze zwartej struktury, wizualnie nie odbiegał od wyglądu ziaren pierwotnych. Jakość odzyskanego materiału wymaga jednak potwierdzenia dodatkowymi badaniami. Analiza chromatograficzna frakcji kondensującej wykazała znaczącą konwersję organicznych połączeń do form niekondensujących - wyodrębniono zaledwie $5,89 \cdot 10^{-3}\%$. Stwierdzono również, że około 0,79% fluoru przeniesione zostało ze strefy zgazowania oryginalnego materiału i zatrzymane w kondensacie nadmiaru pary wodnej.

LITERATURA

- [1] INSTRUKCJA LABORATORYJNA, Podstawy technik wytwarzania PTW I - laboratorium, *Narzędzia ścierne i szlifowanie*, Politechnika Warszawska, 2013.
- [2] KARTA CHARAKTERYSTYKI 3M™ Cubitron™ II Fibre Discs, 982C 36+, 60+, 80+, TN and GL Attachment, Slotted, numer ID dokumentu: 26-6645-1, 2011, 3M Poland Sp. z o.o.
- [3] KNUTH G., AT, patent EP/PL 2050805, *Powleczone ziarna ścierne, sposób ich wytwarzania i ich zastosowanie w produkcji materiałów ściernych*, 2009.

- [4] MIAO Y., XUE J., XIA F., YIN X., WU C., *Utilization of porous dolomite pellets for the catalytic decomposition of acetic acid*, Biomass Bioenerg, 2010, Vol. 34, 1855–1860.
- [5] NIŻANKOWSKI C., *Utylizacja złomu narzędzi ściernych o spoiwie żywicznym*, Archiwum Odlewnictwa. 2006, Vol. 6, Nr 21(2/2), 311–321.
- [6] Outokumpu HSC Chemistry® for Windows, Version 5.1, Outokumpu Research Oy, FIN - 28101 PORI.
- [7] WASIELEWSKI R., STELMACH S., *Termiczna konwersja zużytych tarcz tnących i papieru ściernego dla odzysku elektrokorundu*, ISSN 1733-4381, 2008, Vol. 10, 65–76.

MATERIAL RECYCLING OF ABRASIVE DISK

Steam gasification under undiluted steam of abrasive disk has been presented in this paper. The mixture of steam and pyrolytic gas was directed to the bed of aluminosilica-lime pellets for catalytic support of chemical equilibration. There were three products of gasification process: gaseous phase, aqueous phase (“condensate”) and, inside of the reactor, solid residue with mass of 61.7% of initial mass of the sample. This residue was composed of mineral part, i.e. powder and abrasive grains of Cubitron II of original form. Aqueous phase was analyzed by GC (gaseous chromatography). Moreover, concentration of fluoride ions was determined in condensate by IC (ion chromatography).