

Zastosowanie przemysłowych domieszek do hydrofobizacji mączki wapiennej

Application of commercial agents for hydrophobization of limestone powder

1. Wprowadzenie

Oferta handlowa substancji stosowanych do hydrofobizacji ciał stałych jest niezmiernie bogata, zwłaszcza dotyczy to domieszek obejmujących materiały budowlane. Najwięcej domieszek hydrofobizujących opiera się na żywicach poliakrylowych lub zawiera różnego rodzaju związki krzemooorganiczne (1, 2), a także żywice epoksydowe, substancje bitumiczne (3) i wodne dyspersje kauczuków silikonowych (4). Dobra skuteczność tych domieszek do hydrofobizacji podłoży mineralnych znajduje potwierdzenie w wielu pracach badawczych (5-9). Domieszki te są dodawane do różnych materiałów budowlanych, a także przy wytwarzaniu mączki wapiennej zapobiegającej wybuchom pyłu węglowego w kopalniach. Są one również dodawane do barwników, napelniaczy do elastomerów i wypełniaczy do mas powlekających papier oraz są stosowane w przemyśle gumowym. Szczególna grupa zastosowań dotyczy hydrofobizacji drobnodispersyjnych ciał stałych. W tym przypadku ważne znaczenie ma nie tylko rodzaj domieszki, lecz także metoda jej zastosowania do hydrofobizacji. Podstawowym problemem jest utworzenie jednorodnej mieszaniny domieszki z proszkiem oraz dobry jego kontakt z cząstkami proszku (10). Szczególnie ważny jest więc wybór rodzaju domieszki oraz metody hydrofobizacji w celu ograniczenia niepożądanych efektów, takich jak zbrylanie się, czy elektryzowanie się materiału.

2. Badane materiały

2.1. Mączka wapienna

Badano mączkę wapienną z Kopalni Kamienia Wapiennego w Czatkowicach złożoną z ziaren mniejszych od 80 μm . Jest ona między innymi stosowana w kopalniach węgla kamiennego, w celu zapobiegania wybuchom pyłu węglowego (11-14).

Średni skład chemiczny mączki wapiennej na podstawie danych producenta przedstawiono w tabelicy 1. Jej gęstość, oznaczona metodą piknometrii helowej w aparacie AccuPyc 1330, wynosiła 2,764 g/cm³.

1. Introduction

There is an extremely large variety of substances for hydrophobization of solid powders on the market, especially in the area of admixtures used for the production of hydrophobic building materials.

The admixtures, offered most often and recommended for surface hydrophobization, are based on polyacrylamide resins, different types of silicon-organic compounds (1, 2), epoxide resins, bituminous substances (3) and water-based suspensions of silicone rubbers (4). Effectiveness of the above mentioned admixtures for the hydrophobization of mineral products has been confirmed in many research works (5-9).

These admixtures are added to various building materials, but they are also used for manufacturing of the explosive-proof limestone dust for the mining industry, as well as for manufacturing the dyes, or as polymer fillers, and the fillers for paper-coating masses, or to be applied in the rubber industry. Similarly, the processes of the hydrophobization of fine-dispersed solids are specific. In this case very important is not only the type of the hydrophobizing admixture but also the kind of applied hydrophobization technique. The crucial problem in this process is constituted by the assurance of good homogeneity of the additive mixture with the powder, but also the formation of a regular contact of admixture with powder particles (10). This problem can be solved by an adequate selection of the type of admixture and hydrophobization technique to reduce the presence of undesired effects, such as material lumping, or electrifying.

2. Materials

2.1. Limestone flour

Limestone flour from the Czatkowice Limestone Quarry, with the grain size under 80 μm , was analyzed. This powder is, among others, used in the coal mines as the explosive-proof material for coal dust explosions (11-14).

We wcześniejszych pracach (15-16) oznaczono właściwości fizyczne mączki za pomocą aparatu „Powder Characteristics Tester” firmy Hosokawa Micromeritics uzyskując następujące wyniki. Gęstość nasypowa luźno usypanej mączki wapiennej wynosiła 1,257 g/cm³, a w stanie zagęszczonym 1,475 g/cm³. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono ściśliwość pyłu, która wynosiła C = 50,9%, oraz rozpraszalność R = 20%. Otrzymane wyniki pozwalają na zaliczenie mączki wapiennej do materiałów kohezyjnych (17).

2.2. Stosowane domieszki

Do badań wybrano kwas stearynowy, który jest stosowany w zakładach wydobywczych kamienia wapiennego do produkcji hydrofobowej mączki wapiennej, zapobiegającej wybuchom pyłu węglowego w kopalniach (11). W tej technologii domieszka jest mielona wspólnie z mączką wapienną. Pozostałe domieszki stosowane w badaniach były znanymi i dostępnymi na rynku związkami, stosowanymi do hydrofobizacji materiałów mineralnych, a mianowicie preparat silikonowy SARSIL® H-15 produkowany przez Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp. z o.o. w Nowej Sarzynie oraz preparaty bitumiczne: bitumen emulsion i bitumenovoranchstrich produkowane przez firmę KOESTER Polska Sp. z o.o. w Krakowie. Pierwszy z preparatów jest roztworem żywicy metylosilikonowej w rozpuszczalniku organicznym; ma on gęstość 0,78 kg/m³. Bitumen emulsion jest emulsją bitumiczną zawierającą 60% części stałych. Bitumenovoranchstrich to bitumiczny preparat gruntujący, o gęstości 0,81 g/cm³ i o zawartości części stałych wynoszącej 35-45% mas.

3. Stosowane metody hydrofobizacji

Pod uwagę wzięto metody umożliwiające rozproszenie proszku w stopniu umożliwiającym kontakt jego pojedynczych ziaren z domieszką. Aczkolwiek proszek wapienny ma niewielką porowatość, to ze względu na jego podatność na zawilgocenie założono, że domieszka powinna również zapobiegać dostępowi wilgoci do porów otwartych w jego cząstkach. Dokładny opis metod hydrofobizacji jest podany we wcześniejszych pracach autora (15-16, 18).

3.1. Hydrofobizacja za pomocą kwasu stearynowego

W pracy sprawdzono dwie metody mieszania kwasu stearynowego z mączką wapienną. Pierwsza polegała na mieszaniu mączki z roztworami kwasu stearynowego w eterze dietylowym lub nadtanym, a druga na traktowaniu mączki wapiennej parami kwasu stearynowego. Hydrofobizację za pomocą roztworów przeprowadzano dwoma metodami. W pierwszej mieszano roztwory z proszkiem w zlewce, w temperaturze pokojowej, a w drugiej w laboratoryjnym aparacie wyparnym, w podwyższonej temperaturze.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MĄCZKI WAPIENNEJ

CHEMICAL COMPOSITION OF LIMESTONE FLOUR

Składnik Component	CaCO ₃	SiO ₂ +NR	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Metale ciężkie Heavy metals
% mas. mass %	96,00	1,50	1,50	0,11	0,08	0,023	0,037	Ślady Traces

The average chemical composition of the flour according to the manufacturer's data is presented in Table 1. The density of the flour, measured with helium picnometry by the AccuPyc 1330 apparatus, was equal to 2.7642 g/cm³.

Bulk density of limestone flour was $\rho_n = 1.257 \text{ g/cm}^3$ and compacted bulk density $\rho_{nb} = 1.475 \text{ g/cm}^3$. Dust compressibility (C = 50.9%) and dispersibility (R = 20%) were calculated on the basis of the obtained results. The obtained values prove that limestone flour is a cohesive material (17).

2.2. Applied admixtures

Due to the high fineness of limestone flour and its cohesive properties, industrial admixtures were chosen in this study as they guarantee good homogeneity of dust grains with a hydrophobizing agent. For the experiments the stearic acid was chosen which is used in lime plants for the production of water-repellent limestone flour as the coal dust explosion-proof in mines (11). The process consists in co-grinding of this admixture with limestone flour, in the ball or roller mill. Other admixtures used in the research include chemical compounds popular on the market and applied in the hydrophobization processes of mineral materials. These are the admixture on silicone basis with the marketing name SARSIL® H-15, produced by the Polish Silicones Ltd in Nowa Sarzyna and two other admixtures: bitumen emulsion and “bitumenovoranchstrich”, produced by KÖSTER BAUCHEMIE AG, Cracow. The first admixture, a solution of methyl salicylate resin in an organic solvent, has the density of 0.78 kg/m³. The Köster bitumen emulsion contains 60% of solid material. “Bitumenovoranchstrich” is a bituminous primer agent of the density of 0.88 g/cm³ and the content of the solid material equals 40% of mass.

3. Applied hydrophobization techniques

The processes enabling the dispersion of dust to a degree assuring good contact of its particles with the admixtures molecules were taken into account. Although limestone flour is composed of particles of low porosity, it was assumed that due to its ability to moisture absorption, the agent should also block the pores in powder particles. The detailed descriptions of the hydrophobization processes can be found in the author's earlier works (15-16, 18).

3.1. Hydrophobization by the stearic acid

In the work two techniques of applying the stearic acid for hydrophobization of limestone flour were used; the first one consists in

Hydrofobizację mączki za pomocą par kwasu stearynowego przeprowadzono w instalacji własnego projektu (16), polegającej na swobodnym opadaniu mączki rozproszonej przez przepływające w przeciwnym kierunku pary kwasu stearynowego. Zawartość kwasu stearynowego w mączce wapiennej hydrofobizowanej za pomocą obu metod mieściła się w przedziale 0,2-0,3% mas.

3.2. Hydrofobizacja za pomocą związków silikonowych

Początkowo badania pozwoliły na ustalenie objętości domieszki w formie roztworu, którą należy dodać do mączki wapiennej w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Mączkę wapienną z roztworem domieszki mieszano w parownicy, a następnie suszono w powietrzu, okresowo mieszając. Otrzymany materiał uległ w niewielkim stopniu zbryleniu, które rozdrobniono przecierając go przez sito, za pomocą pędzelka.

Zastosowano również rozpylanie żywicy metylosilikonowej na powierzchnię warstwy proszku. Proces ten powtarzano kilkakrotnie, aż do widocznego zawilgocenia materiału. W metodzie tej używano porównywalną ilość domieszki jak w przypadku poprzedniej metody. Czas potrzebny na wysuszenie próbki uległ niewielkiemu skróceniu. Uzyskana próbka wykazywała mniejszy stopień zbrylenia.

Zawartość żywicy metylosilikonowej w mączce wapiennej hydrofobizowanej za pomocą domieszki SARSIL® H-15 wynosiła 1-1,5% mas.

3.3. Hydrofobizacja za pomocą substancji bitumicznych

We wstępnych badaniach do hydrofobizacji zastosowano wodną emulsję „bitumen emulsion”. Domieszka ta w trakcie mieszania z proszkiem wapiennym, niezależnie od stopnia rozcieńczenia, tworzyła gęstą, kleistą, masę uniemożliwiającą dobre ujednorodnienie materiału. Proszek ulegał zbrylaniu i występowały trudności z jego rozdrobnieniem po wysuszeniu. W związku z tym do hydrofobizacji zastosowano domieszkę „bitumenovoranch”. Mączkę mieszano z domieszką w parownicy. Materiał suszono w powietrzu, intensywnie mieszając przez 10 minut. Tak otrzymany proszek wykazywał bardzo słabe właściwości hydrofobowe. Proszek po pierwszej hydrofobizacji i wysuszeniu mieszano powtórnie z domieszką, co spowodowało uzyskanie przez materiał właściwości hydrofobowych. Zawartość substancji bitumicznych w mączce wapiennej hydrofobizowanej za pomocą emulsji wynosiła 5-7% mas.

4. Ocena stopnia hydrofobizacji badanych materiałów

Dane literaturowe wykazują, że choć procesom hydrofobizacji poświęcono wiele prac to nie zostały ustalone metody oceny stopnia hydrofobizacji proszków (11, 19 - 21). W niniejszej pracy ocenę stopnia hydrofobizacji oparto na porównaniu właściwości uzyskanych proszków po wprowadzeniu domieszek, z właściwościami przemysłowej mączki wapiennej, stosowanej w kopalniach węglowych i dostępnej w handlu.

mixing of ether solution of stearic acid (diethyl ether, petroleum ether) with the powder. Two methods were applied in hydrophobization by solution: mixing the solution with the flour in a beaker at room temperature, or treating the dust with the agent in a laboratory evaporator, at an elevated temperature.

In the second technique of limestone flour hydrophobization, the installation designed earlier was used (16). It is based on free sedimentation of the dust dispersed earlier by stearic acid vapour, in the countercurrent flow. The hydrophobization by acid vapour was extended in relation to the time of process mixing with solution. The content of stearic acid in the limestone flour, hydrophobized by both methods, was in the range of 0.2 to 0.3 mass %.

3.2. Hydrophobization by silicone compounds

In the preliminary experiments the liquid admixture volume, which should be added to the powder to obtain good homogenization of the agent, was established. Both components i.e. powder and agent, were mixed in the evaporating dish and then the mixture was air-dried by means of periodical mixing. The addition of the agent caused only a slight formation of lumps, which were totally disintegrated by sieving, with a brush.

One of the methods consisted in spraying the methyl silicone resin on the powder surface. This treatment was repeated several times until the powder surface became visibly moist. The comparable quantity of the admixture was used for hydrophobization as in the previous method. The time necessary for sample drying was slightly reduced. The obtained powder was less lumped than the samples modified by mixing with the admixture solution.

3.3. Hydrophobization by bituminous admixtures

Water bitumen emulsion was used for hydrophobization in the initial experiments. This agent, mixed with limestone flour regardless its dilution, caused the sticky mass formation which prevents the successful homogenization of the powder. The powder was lumped and its disintegration after drying was very difficult. In this situation the “bitumenovoranch” admixture was used. The added quantity of the agent as well as the mixing method were determined experimentally. The dispersed powder was mixed with the agent in the evaporating dish. Then the flour was intensively mixed and dried for 10 minutes. The obtained flour with the agent revealed poor hydrophobicity. After the first mixing with the agent and drying the powder was mixed with the admixture again, which seemed to be sufficient to obtain suitable hydrophobic properties.

4. Hydrophobicity evaluation of obtained powders

Although there is a large number of works about hydrophobization, no performance test for hydrophobicity of powders with the addition of various agents can be found in the literature (11, 19-21). In the presented research the hydrophobicity test was based on the

4.1. Utrzymywanie się proszku na powierzchni wody

Względną ocenę stopnia hydrofobizacji badanego proszku wapiennego oparto na ocenie utrzymywania się materiału na powierzchni wody, znajdującej się w zlewce. Doświadczenie polegało na rozmieszczeniu cienkiej warstewki proszku na powierzchni wody, znajdującej się w zlewce. Jako materiały odniesienia zastosowano mączkę wapienną bez domieszek oraz hydrofobową mączkę wapienną z Kopalni Kamienia Wapiennego w Małogoszczy. Mączka wapienna bez domieszek bardzo szybko opadała na dno zlewki. Natomiast warstwa mączki hydrofobowej z Małogoszczy utrzymywała się na powierzchni wody, aż do jej wyparowania, to jest przez około jeden miesiąc. Stopień hydrofobizacji proszków uzyskanych doświadczalnie oceniano na podstawie ilości materiału utrzymującego się na powierzchni wody, przez określony czas.

4.2. Omówienie wyników

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji można stwierdzić, że większość mączek wapiennych z dodatkiem domieszki uzyskała właściwości hydrofobowe na poziomie zbliżonym do materiału wzorcowego z Małogoszczy. Gorsze właściwości hydrofobowe stwierdzono w przypadku domieszki SARSIL® H-15, dodawanej metodą natrysku. Po umieszczeniu warstewki materiału na powierzchni wody około 30% proszku opadło na dno zlewki. Pozostały materiał utrzymywał się na powierzchni wody przez około trzy tygodnie.

Mączka wapienna hydrofobizowana dwukrotnie za pomocą preparatu „bitumenovoranstrich” początkowo utrzymywała się na powierzchni wody prawie w całości. Jednakże już po kilku godzinach część materiału zaczęła opadać, a po dwóch tygodniach bez mała połowa mączki opadła na dno zlewki. Można więc stwierdzić, że właściwości hydrofobowe mączki wapiennej z dodatkiem substancji bitumicznej ulegają z czasem pogorszeniu.

Również proszek hydrofobizowany roztworami eterowymi w temperaturze pokojowej nie przeszedł pozytywnie próby utrzymywania się na powierzchni wody.

5. Podsumowanie

Prezentowana praca jest krótkim omówieniem doświadczeń autora dotyczących hydrofobizacji mączki wapiennej. Doświadczenia miały na celu ocenę przydatności przemysłowych domieszek do hydrofobizacji mączki wapiennej. Do oceny stopnia hydrofobizacji mączki wapiennej posłużyła próba utrzymywania się materiału na powierzchni wody, umożliwiająca ustalenie względnej różnicy właściwości hydrofobowych proszków, z dodatkiem różnych domieszek oraz różnych metod hydrofobizacji. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że zastosowane domieszki wpływają w różnym stopniu na hydrofobizację mączki wapiennej. Oprócz rodzaju domieszki na efekt hydrofobizacji w znacznym stopniu ma wpływ stosowana metoda jej przeprowadzenia.

property of the powder to float on water surface. This property was compared with the commercial explosion-proof flour.

4.1. Floating on water test

A relative evaluation of the hydrophobicity of the limestone flour with the addition of different agents was based on the „floating on water” test. In this test a small quantity of flour was placed on the surface of water, just to assure the formation of a thin layer of powder on the water, in a beaker. As the reference materials raw limestone flour without admixture and water-repellent limestone flour, produced in the Małogoszcz plant, used as the explosion-proof material, were used. Immediately after placing on water surface, the raw limestone powder became moist and fell down onto the beaker bottom. Such a property of the material was established as zero hydrophobicity. On the contrary the layer of the industrial hydrophobic limestone flour remained on the water surface during approximately one month, and in the meantime the water totally evaporated. The hydrophobicity of the materials with addition of the admixtures produced experimentally was evaluated on the basis of the powder amount floating on the water surface after a determined period of time.

4.2. Discussion of results

The obtained results have shown that the majority of materials after modification by admixtures addition reached the hydrophobicity of the standard commercial material. Poorer hydrophobicity was observed in the material modified with addition of SARSIL® H-15, produced by the spraying method. After placing this flour on the water surface, approximately 30% of the powder sank. The remaining material floated on the water surface for three weeks.

The limestone flour, hydrophobized twice with the “bitumenovoranstrich” admixture floated on the water surface, at the beginning. However, after a few hours only a part of the material started to sink, and after two weeks approximately half of the powder sank. Hence, it may be concluded that the hydrophobicity of limestone flour, modified with a bituminous admixture, very quickly lost its hydrophobic properties. Also the powder hydrophobized with ether solutions at room temperature has not attained the sufficient hydrophobicity.

5. Summary

The presented work is a short summary of the author’s research concerning the hydrophobization of limestone flour in order to evaluate the hydrophobization potential of different commercial admixtures. Also various hydrophobization techniques were examined. On the basis of the obtained results it may be concluded that, apart from the admixture type, the hydrophobicity of the material is considerably influenced by the technique of their application.

The author gratefully acknowledges the financial support of this work by the Polish Ministry of Science and Information Society Technologies under the AGH statutory project No. 11.11.210.218.

Pracę wykonano w ramach badań statutowych AGH-WEiP nr 11.11.210.218.

Literatura / References

1. MC Bauchemie, <http://www.mcbauchemie.pl/technologie/hydrofobizacja-powierzchni-mineralnych.html>, styczeń 2012.
2. Ecofair, <http://ecofair.pl/wlasciwosci/srodki-hydrofobowe.html>, styczeń 2012.
3. KÖSTER, Technical guideline, http://www.koester.pl/?p=102&c=pl_pl, styczeń 2012.
4. ECOSIL Specifications, EPRO Services, Waterproofing Systems, <http://www.eproserv.com/pb/pdf/ec.pdf>, styczeń 2012.
5. J. Małolepszy, J. Deja, W. Brylicki, M. Gawlicki, Technologia betonu: metody badań, AGH, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2000.
6. P. Łukowski, Domieszki do zapraw i betonów, Polski Cement, Kraków, 2003.
7. M. Rokiel, Poradnik. Hydroizolacje w budownictwie. Wybrane zagadnienia w praktyce, Dom Wydawniczy Medium, Warszawa, 2006.
8. P. Łukowski, Cement Wapno Beton, **2**, 142-147 (2005).
9. L. Czarnecki, Cement Wapno Beton, **7**, 63-85 (2010).
10. L. Domka, A. Krysztafkiewicz, W. Krysztafkiewicz, „Urządzenie do powierzchniowej modyfikacji materiałów proszkowych” Opis patentowy 119358, 1982.
11. Polska Norma PN-G-11020, Pył kamienny przeciwybuchowy, 1994.
12. K. Lebecki, Prace Naukowe GIG, **15**, 784 (1993).
13. Z. Skalski, Wiadomości Górnicze, **12**, 612-619 (2005).
14. C.K. Man, K.A. Teacoach, Mining Engineering, **61**, 69-73 (2009).
15. B. Buczek, E. Vogt, Ecological Chemistry and Engineering, **13**, S4, 391-398 (2006).
16. E. Vogt, Polish Journal of Chemical Technology, **10**, 49-51 (2008).
17. R. Carr, Chem. Eng., **72**, 68-72 (1965).
18. E. Vogt, I. Opaliński, ICheaP-9 Conference “The comparison of properties of hydrophobized limestone powders produced by different methods”, Chemical Engineering Transactions, **17**, 1711-1716, Editor Sauro Pierucci, Rome 2009.
19. E. Vogt, D. Hołownia, Gospodarka surowcami mineralnymi, **26**, 41-56, (2010).
20. T. Dang-Vu, J. Hupka, Physicochemical Problems of Mineral Processing, **39**, 47-65 (2005).
21. D. W. Fuerstenau, M. C. Williams, Colloids and Surfaces, **22**, 87-91 (1987).