

Elżbieta VOGT, Agnieszka BISZTYGA

e-mail: vogt@agh.edu.pl

Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Wydział Energetyki i Paliw, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Badanie właściwości hydrofobowych proszków wapiennych modyfikowanych handlowymi modyfikatorami

Wstęp

Typowe warunki przechowywania, transportu, czy użytkowania ciał stałych narażają je na kontakt z wilgocią, co często obniża ich wartość użytkową. Aby temu zapobiec materiały można modyfikować, nadając im właściwości wodoodporne. Badania opisane w literaturze wskazują, że choć procesom hydrofobizacji poświęcono wiele prac, to nie zostały opracowane jednorodne techniki określania stopnia hydrofobizacji dla materiałów modyfikowanych za pomocą różnych modyfikatorów [PN-G-11020, 1994; Teixeira i in., 1998; Podgórski i Sosnowski, 2000; Lazghab i in., 2005; Jańczuk i in., 2005; Dang-Vu i Hupka, 2005; Chander i in., 2007].

Najczęściej właściwości hydrofobowe ciał stałych określa się na podstawie pomiarów kąta zwilżania [Dutkiewicz, 1998; Lazghab i in., 2005]. Znanych jest wiele technik pomiaru tego parametru – bezpośrednich i pośrednich.

Dla płaskich, spójnych powierzchni pomiary prowadzone są najczęściej metodami bezpośrednimi [Podgórski i Sosnowski, 2000].

W przypadku rozdrobionych ciał stałych wyznaczanie kąta zwilżania nie jest łatwym zadaniem, a badanie jest zazwyczaj oparte na metodach pośrednich. W praktyce wykorzystywane są:

- metody mikroskopowej wizualizacji wzajemnego oddziaływania ciała stałego i cieczy stosując: skaningową mikroskopię elektronową ESEM [Lazghab i in., 2005], mikroskopię sił atomowych AFM [Chander i in., 2007],
- metody oparte na równaniu Washburna [1921]: metoda wzniesienia kapilarnego, [Dang-Vu i Hupka, 2005; Holownia D. i in., 2008], metoda zwilżania cienkiej warstwy TLW [Teixeira i in., 1998]
- metoda siedzącej kropli – pomiar kąta zwilżania na materiałach pylistych poddanych wcześniej pastylkowaniu [Dutkiewicz, 1998].

Badania doświadczalne

Materiały

Badaniom poddano pyły wapienne surowe i modyfikowane. Materiał surowy pochodził z Kopalni Kamienia Wapiennego w Czatkowicach. Rozmiar ziaren mączki był mniejszy od 80 µm, a piasku mieścił się w zakresie 100÷400 µm. Materiały te stosowane są w przemyśle energetycznym i ciepłowniczym do odsiarczania spalin, budowlanym, chemicznym i paszowym, gdzie ich podatność na zawilgacanie może być niepożądana.

Badania przeprowadzono również na materiałach modyfikowanych, otrzymanych w procesie hydrofobizacji surowych pyłów za pomocą przemysłowych modyfikatorów: kwasu stearynowego wykorzystywanego do produkcji przeciwybuchowego pyłu wapiennego [PN-G-11020, 1994] oraz dostępnych w handlu przedstawicieli grup związków stosowanych w procesach hydrofobizacji materiałów mineralnych: preparatu silikonowego o nazwie handlowej SARSIL® H-15 (Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp. z o.o. w Nowej Sarzynie) oraz preparatu bitumicznego: Bitumenovoranstrich (KOESTER Polska Sp. z o.o., Kraków).

Hydrofobizacji proszków surowych dokonano stosując odpowiednie techniki umożliwiające rozproszenie pyłu w stopniu umożliwiającym kontakt pojedynczych ziaren z modyfikatorem. Dokładne opisy prowadzenia procesów hydrofobizacji znajdują się we wcześniejszych pracach autorów [Buczek i Vogt, 2006; Vogt, 2008; Vogt i Opaliński, 2009; Vogt, 2011].

Wstępna ocena stopnia hydrofobizacji materiałów

Wstępnej oceny stopnia hydrofobizacji badanych materiałów dokonano w oparciu o próbę *plywania po powierzchni wody*. Ilościowej oce-

ny właściwości hydrofobowych dokonano w oparciu o wyniki pomiarów kątów zwilżania, uzyskane metodami siedzącej kropli z użyciem goniometru DSA Mk2 Krüss, wzniesienia kapilarnego oraz zwilżania cienkiej warstwy [Lazghab i in., 2005].

Próba pływania po powierzchni wody

Doświadczenie polegało na umieszczeniu niewielkiej ilości proszku na powierzchni wody znajdującej się w zlewce. Jako materiały odniesienia (wzorcowe) przyjęto surowy pył wapienny oraz hydrofobowy przemysłowy przeciwybuchowy pył wapienny pochodzący z Kopalni Kamienia Wapiennego w Małogoszczy. Stopień hydrofobizacji materiałów modyfikowanych oceniano na podstawie ilości pyłu utrzymującej się na powierzchni wody przez określony czas. Zaobserwowano, że większość materiałów po modyfikacji uzyskała właściwości hydrofobowe na poziomie właściwości pyłu z Małogoszczy. Właściwości hydrofobowe materiału modyfikowanego preparatem Bitumenovoranstrich ulegały pogorszeniu z upływem czasu, na co wskazuje fakt, że część materiału opadła na dno zlewki w trakcie trwania badania. Ten sposób badania właściwości materiałów nie daje możliwości ilościowej oceny stopnia hydrofobizacji, a raczej ma charakter porównawczy. Metoda jest subiektywna i wymaga doświadczenia podczas jej stosowania.

Metoda siedzącej kropli

Badane materiały poddano procesowi pastylkowania. Próbkę 1,5 g proszków prasowano pod ciśnieniem 3 bar przez okres 60 s. Otrzymane pastylki charakteryzowały się spójną, trwałą strukturą oraz gładką powierzchnią. Pomiar kąta zwilżania metodą siedzącej kropli wykonano w Katedrze Biomateriałów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH z użyciem goniometru DSA Mk2 Krüss. Profil kropli wyznaczano za pomocą programu Drop Shape Analysis i na tej podstawie określano kąty zwilżania. Obserwując profil otrzymywanych kropli można zauważyć, że właściwości hydrofobowe badanych materiałów są różne, jednakże wszystkie materiały modyfikowane mają charakter wodoodporny, co potwierdzają obliczone wartości kątów zwilżania zebrane w tab. 1.

Tab. 1. Kąty zwilżania badanych materiałów oznaczone metodami siedzącej kropli oraz wzniesienia kapilarnego i czasy penetracji

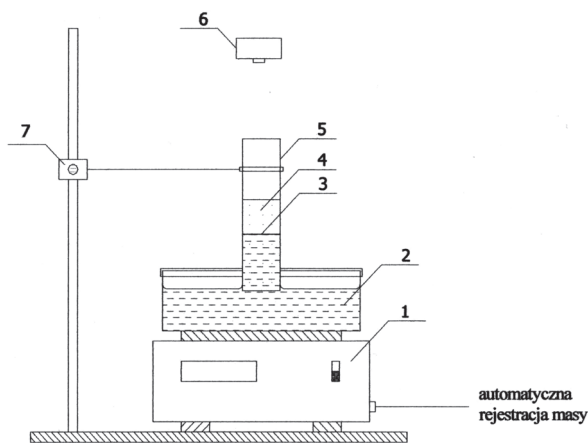
Domieszka	Metoda siedzącej kropli	Metoda wzniesienia kapilarnego	
	Kąt zwilżania [°]	Czas penetracji [s]	Kąt zwilżania [°]
Mączka Czatkowice			
-	33,7 ± 6,04	186	88,4
Kwas stearynowy	125,5 ± 5,77	245	85,4
SARSIL® H-15	101,6 ± 9,96	87	81,1
Bitumenovoranstrich	105,8 ± 2,64	33	81,0
Piasek Czatkowice			
-	-	7	81,2
Kwas stearynowy	112,4 ± 7,19	68	89,2
SARSIL® H-15	104,1 ± 2,85	124	84,4
Bitumenovoranstrich	120,9 ± 7,65	7	81,2
Mączka Małogoszcz			
Kwas stearynowy	76,5 ± 3,99	20	86,9

Pomiar kąta zwilżania dla piasku surowego nie był możliwy ze względu na dużą szybkość wchłaniania kropli w głąb materiału.

Metoda zwilżania cienkiej warstwy

W tym przypadku przygotowanie próbek do pomiaru sprowadza się do naniesienia wodnej zawiesiny proszków wapiennych na płytkę

szklaną o określonych wymiarach. Doświadczalnie wypracowano sposób równomiernego rozprowadzenia 4,5 g materiału na powierzchni szkiełka mikroskopowego. Gotowe płytki suszono w suszarce w temperaturze 383 K do uzyskania stałej masy. Procedurę badania kąta zwilżania opracowano w oparciu o prace [Norris i in., 1999; Karagüzel i in., 2005]. Na rys. 1 przedstawiono schemat stosowanego zestawu pomiarowego. Płytki z badanym materiałem zanurzano wąską krawędzią w wodzie i mierzono zmiany masy cieczy w naczyniu – 2 aż do momentu ustalenia się stałej masy.



Rys. 1. Schemat aparatury do pomiaru kąta zwilżania metodą wzniesienia kapilarnego: 1 – waga elektroniczna, 2 – naczynie z cieczą zwilżającą, 3 – czoło słupa cieczy, 4 – materiał badany, 5 – płytka/rurka kapilarna, 6 – kamera, 7 – śruba mikrometryczna [Dang-Vu i Hupka, 2005]

Wyniki pomiarowe opracowano za pomocą programu *Pomiar Win*. Kąty zwilżania obliczono ze zmodyfikowanego równania Washburna [Dang-Vu i Hupka, 2005]. Uzyskane wartości dla wszystkich materiałów wynosiły około 90°, co nie daje możliwości ilościowego określenia różnic we właściwościach hydrofobowych materiałów. Ilość wody pochłoniętej w czasie 100 s przez materiały surowe wynosiła średnio dla mączki 0,3 g, a dla piasku 0,75 g – co stanowi znacznie większą wartość niż w przypadku materiałów modyfikowanych. W obrębie materiałów hydrofobowych nie widać znaczących różnic w ilości pochłoniętej wody, a wynosiła ona około 0,02 g.

Metoda wzniesienia kapilarnego

Zwilżalność warstwy materiału porowatego można badać metodą wzniesienia kapilarnego [Dang-Vu i Hupka, 2005; Dang-Vu i in., 2006]. Podobnie jak w metodzie zwilżania cienkiej warstwy parametrem mierzonym jest szybkość penetracji cieczy przez warstwę materiału porowatego. Stanowisko badawcze do pomiaru kąta zwilżania jest takie samo jak przedstawione na rys. 1, z tą różnicą, że badany materiał jest upakowany w kapilarze i przez otwarty koniec kapilary kontaktuje się z wodą. Pomiary zostały wykonane na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej [Vogt i Hołownia, 2010]. Pomiar kończy się, gdy na powierzchni złoza pojawia się ciecz (plama). Na podstawie otrzymanych wyników wykonuje się wykres zależności kwadratu przyrostu masy od czasu i wyznacza moment zakończenia penetracji. Masa cieczy odczytana w tym punkcie umożliwia obliczenie kąta zwilżania w oparciu o zmodyfikowane równanie Washburna [Dang-Vu i Hupka, 2005]. Wyznaczone kąty zwilżania zebrano w tab. 1.

Wartości kątów zwilżania uzyskane metodą wzniesienia kapilarnego są porównywalne dla wszystkich materiałów, choć są bardziej zróżnicowane niż te zmierzone metodą zwilżania cienkiej warstwy. Takie wyniki podobnie jak poprzednio nie umożliwiają ilościowego porównania właściwości hydrofobowych poszczególnych materiałów.

Wnioski

Na podstawie wyników uzyskanych za pomocą próby pływania po powierzchni wody dokonano względnej oceny stopnia hydrofobizacji modyfikowanych proszków wapiennych. Sposób ten można stosować tylko wtedy, gdy w grupie porównywanych substancji można jedną z ich wyróżnić jako substancję wzorcową. Dla nowo wytwarzanych

materiałów sytuacja taka zdarza się raczej rzadko. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że wszystkie zastosowane modyfikatory zmieniają charakter powierzchni pyłu wapiennego na hydrofobowy.

Wartości kątów zwilżania oznaczone metodami zwilżania cienkiej warstwy i wzniesienia kapilarnego w przypadku badanych proszków wapiennych są tak podobne dla materiałów hydrofobowych i surowych, że nie można na ich podstawie określić zmian właściwości hydrofobowych materiałów po procesie modyfikacji. Sytuacja ta najprawdopodobniej wynika z faktu, że mechanizm wznoszenia się cieczy w złożu materiału porowatego nie zależy wyłącznie od charakteru powierzchni ziaren, ale również od porowatości złoza. Tylko dla złożeń o identycznym uziarnieniu efekt zwilżania będzie zachodził według takiego samego mechanizmu.

Wyniki uzyskane metodą siedzącej kropli znacząco różnią się w przypadku proszków hydrofobowych i surowych. Widoczne jest również większe zróżnicowanie wartości kątów zwilżania w obrębie materiałów modyfikowanych. Można zatem stwierdzić, że najbardziej użyteczną metodą do porównywania oraz oceny ilościowej właściwości hydrofobowych proszków wapiennych modyfikowanych za pomocą różnych domieszek jest metoda zwilżania cienkiej warstwy.

LITERATURA

- Buczek B., Vogt E., 2006. Hydrofobizacja pyłu wapiennego dla potrzeb górnictwa węglowego. *Ecol. Chem. Eng.*, **13**, S4, 391-398
- Chander S., Hogg R., Fuerstenau D., 2007. Characterization of the wetting and dewetting behavior of powders. *KONA*, **25**, 56-74
- Dang-Vu T., Hupka J., 2005. Characterization of porous materials by capillary rise method. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **39**, 47-65
- Dang-Vu T., Hupka J., Drzymala J., 2006. Impact of roughness on hydrophobicity of particles measured by the Washburn method. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **40**, 45-52
- Dutkiewicz E., 1998. *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa
- Hołownia D., Kwiatkowska I., Hupka J., 2008. An investigation on wetting of porous materials. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **42**, 251-262
- Jańczuk B., Szymczyk K., Wójcik W., 2005. Wpływ substancji powierzchniowo czynnych na zwilżalność niskoenergetycznych hydrofobowych ciał stałych. *Wiad. Chem.*, **59**, nr 5-6, 491-508
- Karagüzel C., Can M., Sönmez E., Celik M., 2005. Effect of electrolyte on surface free energy components of feldspar minerals using thin-layer wicking method. *J. Coll. Int. Sci.*, **285**, 192-200. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.11.018
- Lazghab M., Saleh K., Pezron I., Guigon P., Komunjer L., 2005. Wettability assessment of finely divided solids. *Pow. Tech.*, **157**, 79-91. DOI: 10.1016/j.powtec.2005.05.014
- Norris D., Puri N., Labib M., Sinko P., 1999. Determining the absolute surface hydrophobicity of microparticulates using thin layer wicking. *J. Control. Release*, **59**, 173-185. DOI: 10.1016/S0168-3659(98)00191-6
- Podgórski A., Sosnowski T., 2000. Metoda wyznaczania napięcia międzyfazowego i kąta zwilżania poprzez pomiar zanurzenia cząstki kulistej na powierzchni międzyfazowej. *Prace Wydz. Inż. Chem. i Proc. Pol. Warsz.*, **26**, nr 1, 37-52
- PN-G-11020, 1994. *Pył kamienny przeciwwybuchowy*
- Teixeira P., Azeredo J., Oliveira R., Chibowski E., 1998. Interfacial interactions between nitrifying bacteria and mineral carriers in aqueous media determined by contact angle measurements and thin layer wicking. *Coll. Surf., B*, **12**, 69-75. DOI: 10.1016/S0927-7765(98)00065-4
- Vogt E., 2008. Hydrophobization of fine solids presented on the example of limestone powder. *Pol. J. Chem. Tech.*, **10**, 49-51. DOI: 10.2478/v10026-008-0012-8
- Vogt E., 2011. Hydrofobizacja pyłu wapiennego za pomocą par kwasu stearynowego. *Inż. Ap. Chem.*, **50**, nr 6, 12-14
- Vogt E., Hołownia D., 2010. Badanie właściwości hydrofobowych modyfikowanych pyłów wapiennych *Gosp. Sur. Min.*, **26**, nr 2, 41-56
- Vogt E., Opaliński I., 2009 - The comparison of properties of hydrophobized limestone powders produced in different methods. *Chem. Eng. Trans.*, **17**, 1711-1716. DOI: 10.3303/CET0917286
- Washburn E., 1921. The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.*, **17**, 273-283. DOI: 10.1103/PhysRev.17.273

Praca była finansowana z badań statutowych AGH Akademii Górniczo-Hutniczej, projekt nr 11.11.210.244.