

Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ*, Marek MAIK*, Bożena RAGER*

MODYFIKOWANE ODPADOWE PYŁY CEMENTOWE – NAPEŁNIACZE MIESZANEK GUMOWYCH

Przedstawiono sposób utylizacji odpadowych pyłów cementowych. Otrzymano pyły cementowe o charakterze hydrofobowym. W tym celu modyfikowano powierzchnię pyłu za pomocą silanowych i tytanianowych związków proadhezyjnych. Zbadano podstawowe właściwości fizykochemiczne modyfikowanych pyłów cementowych. Przedstawiono metody oceny stopnia modyfikacji powierzchni pyłów cementowych, przede wszystkim na podstawie zmiany jej hydrofobowości. Zbadano wpływ rodzaju modyfikatora i jego ilości na właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego Ker 1500.

1. WSTĘP

Produkcja cementu jest nierozdzielnie związana z wytwarzaniem znacznych ilości odpadowych pyłów. Źródłami tych pyłów są agregaty młynowe wykonujące przemiał cementu, suszarnie, piece obrotowe oraz różnego rodzaju urządzenia do mechanicznego transportu.

Wykorzystanie we właściwy sposób odpadowych pyłów cementowych jest, ze względów ekonomicznych i ekologicznych, poważnym problemem. W cementach mogą współistnieć cztery podstawowe fazy ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), a obecność głównie krzemianów wapnia może rzutować na ich zastosowanie jako napelniaczy mieszanek gumowych (Krysztafkiewicz 1984). Istotne znaczenie ma zwiększenie powinowactwa chemicznego odpadowych pyłów cementowych do łańcuchów polimerowych sieci kauczuku. Obecnie są prowadzone badania nad zwiększeniem tego powinowactwa do wielu tworzyw sztucznych przed ich uplastycznianiem. Ma to szczególne znaczenie w preparatyce nowych typów materiałów, w których pyły cementowe miesza się np. z lateksem styrenowo-butadienowym. Stosuje się w tym celu anionowe substancje powierzchniowo czynne, które wprowadza się do układu w celu uzyskania pożądaney dyspersji i emulgacji podczas preparacji kopolimeru.

Do powierzchniowej modyfikacji powierzchni odpadowych pyłów cementowych można stosować różne związki proadhezyjne, sprzęgające lub promotory adhezji (Krysztafkiewicz 1989). Optymalny promotor adhezji dla układów napel-

*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, 60-965 Poznań.

niacz krzemianowy–polimer powinien wiązać nie tylko napełniacz, ale także polimery (wiązaną przez grupy funkcyjne elastomeru) (Królikowski 1973). Do grupy związków proadhezyjnych (coupling agents) zaliczamy silanowe, tytanianowe, boranowe, cyrkonianowe, hafnianowe czynniki zawierające ugrupowania alkoksylowe (Mittal 1992).

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Materiały

Do badań zastosowano odpadowe pyły cementowe usuwane na multicyklonach pochodzące z cementowni *Nowiny*. Ponadto użyto odpadową krzemionkę (Krysztafkiewicz 1993). Wyniki analizy chemicznej pyłu cementowego odpadowego oraz krzemionki po fluorowej podano w tabeli 1.

W tabeli 2 przedstawiono dane dotyczące charakterystyki fizykochemicznej badanych napełniaczy.

Do modyfikacji powierzchni odpadowych pyłów cementowych i krzemionki po fluorowej zastosowano następujące związki proadhezyjne:

• z grupy silanowych związków proadhezyjnych – silany wytwarzane przez PIW Unisil w Tarnowie (Domka 1994):

- γ -merkaptopropylotrimetoksylsilan $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{SH}$ (silan 1)
- γ -merkaptopropylotrietoksylsilan $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ (silan 2)
- γ -aminopropylotrietoksylsilan $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ (UniSilan 13)
- γ -metakryloksypropylotrimetoksylsilan
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (UniSilan 511)
- tetrasiarcezek bis (trietoksylsilo) propylowy
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (UniSilan 41)

Tabela 1. Skład chemiczny badanych pyłów cementowych i półaktywnej krzemionki po fluorowej (w %)

Oznaczenie	Odpadowy pył cementowy <i>Nowiny</i>	Krzemionka odpadowa po produkcji HF (po suszeniu)
SiO_2	24,58	88,42
Al_2O_3	4,58	0,20
CaO	57,80	1,63
$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,90	0,30
MgO	2,88	0,02
F^-	–	2,42
wilgotność (105 °C)	1,15	3,50

Tabela 2. Własności fizykochemiczne odpadowych pyłów cementowych i odpadowej krzemionki pofluorowej

Parametr	Pył cementowy <i>Nowiny</i>	Krzemionka odpadowa z produkcji HF
pH zawiesiny wodnej (4% roztwór)	10,2	6,2
gęstość nasypowa, g/dm ³	650	250
gęstość usadowa, g/dm ³	850	380
współczynnik utrzęsienia	1,31	1,52
chłonność wody, g/100g	180	100
chłonność ftalanu dibutyłu, g/100g	85	90
chłonność oleju parafinowego, g/100g	100	140
stopień białości, %	32,1	70,7
powierzchnia właściwa, m ² /g	10,5	42,4

• z grupy tytanianowych związków proadhezyjnych (Firmy Kenrich Petrochemicals):

- tytanian izopropylotriizostearoilu ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{Ti}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$) (KR TTS)
- tytanian izopropylotrimetakrylowy ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{Ti}[\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_3$) (KR 33 CS).

2.2. Metodyka badań

Oznaczono skład chemiczny próbek odpadowych pyłów cementowych i krzemionek. Powierzchnię właściwą badanych próbek oznaczono metodą chromatograficzną (Paryjczak 1975). Adsorbowaną ilość azotu ze względu na większą jego symetryczność obliczano z piku desorpcyjnego, natomiast ich gęstość nasypową i usadową oznaczono za pomocą wolumetru elektromagnetycznego WE-5. Dla pełniejszej charakterystyki badanych napełniaczy oznaczano chłonności wody, ftalanu dibutyłu oraz oleju parafinowego, gęstość właściwą oraz stopień białości. Modyfikację powierzchni pyłów cementowych i krzemionek prowadzono w mieszarce własnej konstrukcji (Domka 1982) i według własnej metodyki (Krysztafkiewicz 1983). Do modyfikacji przygotowano roztwory tytanianowych związków proadhezyjnych oraz UniSilanu 41 w tetrachlorku węgla, a roztwory pozostałych silanowych związków proadhezyjnych w mieszaninie woda–metanol (4:1). Sporządzono roztwory zawierające 0,5–3,0 cz. wag. tych związków w odpowiednich rozpuszczalnikach w przeliczeniu na 100 cz. wag. modyfikowanej krzemionki lub pyłu cementowego. Ilość roztworów związków modyfikujących była zawsze tak dobrana, aby w mieszarce następowało wyłącznie równomierne zwilżanie powierzchni pyłu cementowego lub krzemionki. Po cyklu mieszania rozpuszczalnik usuwano przez odparowanie, a zmodyfikowane próbki napełniaczy suszono w temperaturze ok. 110 °C w suszarce.

Tabela 3. Skład mieszanek gumowych opartych na układzie odpadowy pył cementowy – kauczuk Ker 1500

Składnik mieszanki	Mieszanka [cz. wag.]		
	A	B	C
Kauczuk butadienowo-styrenowy Ker 1500	100	100	100
Stearyna	1	1	1
Tlenek cynku (aktywator)	–	1	2
Przyśpieszacz M	2	2	2
Napełniacz (odpadowy pył cementowy)	100	100	100
Siarka	2	2	2

Ocenę stopnia modyfikacji powierzchni pyłów cementowych i odpadowej krzemionki dokonywano na podstawie określenia stopnia hydrofobizacji. W tym celu oznaczano ciepło zwilżania ich powierzchni wodą (H_i^w) i benzenem (H_i^B) metodą kalorymetryczną (Zielenkiewicz 1966). Stopień hydrofobizacji obliczano ze wzoru:

$$N = \frac{(H_i^B)_m - (H_i^B)_n}{(H_i^B)_m} \cdot 100\%$$

gdzie:

$(H_i^B)_m$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni pyłu cementowego modyfikowanego,

$(H_i^B)_n$ – ciepło zwilżania benzenem powierzchni pyłu cementowego niemodyfikowanego.

W dalszym etapie preparowano mieszanki na bazie kauczuku butadienowo-styrenowego Ker 1500 z odpadowym pyłem cementowym. Skład mieszanki podano w tabeli 3.

Pyły cementowe wprowadzano również do mieszanek gumowych zastępując nimi częściowo średnioaktywny napełniacz – krzemionkę odpadową. Skład tych mieszanek był następujący: Ker 1500, 100 cz. wag.; stearyna, 2 cz. wag.; odpadowy pył cementowy, 0–50 cz. wag.; krzemionka odpadowa pofluorowa, 0–50 cz. wag.; tlenek cynku, 5 cz. wag.; przyśpieszacz D, 2,2 cz. wag.; przyśpieszacz DM, 1,4 cz. wag.; siarka, 2 cz. wag. Wulkanizację mieszanek prowadzono w temperaturze 143 °C. Warunki wulkanizacji ustalano na drodze doświadczalnej za pomocą reometru oscylacyjnego. Otrzymane wulkanizaty poddawano testom wytrzymałościowym.

2.3. Omówienie wyników

Pył cementowy i krzemionka po fluorowa charakteryzują się mało rozwiniętą powierzchnią zewnętrzną, co pozwala zaklasyfikować je do napełniaczy małoaktywnych (ewentualnie krzemionkę do średnioaktywnych). Pyły cementowe odznaczają się małym stopniem białości (nieco powyżej 30%). Gęstość nasypowa pyłu cementowego jest duża – ponad 600 g/dm³. Wysokie wartości gęstości nasypowej pyłu są następstwem dość dużych rozmiarów cząstek (średnica waha się od 100–500 nm). Również niskie są wartości chłonności wody, ftalanu dibutyłu i oleju parafinowego.

Dla zwiększenia aktywności i powinowactwa chemicznego do kauczuku konieczna okazała się modyfikacja powierzchni odpadowych pyłów cementowych. W tym celu użyto związków proadhezyjnych z grupy „silane coupling agents” i „titana-te coupling agents”. Metoda pomiaru ciepła zwilżania powierzchni pyłów cementowych wodą lub benzenem w kalorymetrze różnicowym pozwala ocenić wydajność modyfikacji ich powierzchni – zwiększenie lub zmniejszenie odpowiednio hydrofilowości lub hydrofobowości. W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań nad ciepłem zwilżania wodą i benzenem powierzchni niemodyfikowanych i modyfikowanych odpadowych pyłów cementowych.

Ciepło zwilżania wodą H_i^w pyłów cementowych traktowanych merkaptosilanami, metakryloksysilanem oraz obydwoma tytanianami, zmniejsza się nieznacznie, ale proporcjonalnie ze wzrostem ilości dodawanych związków proadhezyjnych. Podczas modyfikacji powierzchni pyłu cementowego aminosilanem obserwuje się minimalny wzrost H_i^w w zależności od ilości silanu. Natomiast ciepło zwilżania powierzchni badanych pyłów benzenem (H_i^b) po modyfikacji wszystkimi typami związków proadhezyjnych odpowiednio wzrasta w zależności od ilości tych związków. Obserwowany wzrost ciepła zwilżania benzenem powierzchni pyłów cementowych po modyfikacji świadczy o hydrofobizacji ich powierzchni. Badania wykazały, że powierzchnia pyłów cementowych tylko w małym stopniu ulega oddziaływaniu z silanowymi związkami proadhezyjnymi. Najwyższy stopień hydrofobizacji osiągnięto dla pyłów cementowych modyfikowanych tytanianami KR TTS i KR 33 CS. Wyliczone stopnie hydrofobizacji informują o postępie modyfikacji. Ze względu na słabe oddziaływanie silanowych związków proadhezyjnych z powierzchnią pyłów cementowych, mieszano je z krzemionką, która z kolei łatwo modyfikuje się tymi substancjami. Przy wyborze krzemionki odpadowej po fluorowej wzięto pod uwagę jej stopień dyspersji, zbliżony do pyłu cementowego, co gwarantowało dobre wymieszanie tych dwóch napełniaczy. Nie zauważono żadnych anomalii podczas wprowadzania odpadowego pyłu cementowego oraz krzemionki po fluorowej do stosowanych kauczuków podczas mieszania na walcarkach.

Wyniki badań wytrzymałościowych mieszanek (sporządzonych zgodnie z tab. 3) napełnionych pyłem cementowym niemodyfikowanym i modyfikowanym róż-

Tabela 4. Ciepła zwilżania wodą (H_t^w) i benzenem (H_t^b) powierzchni odpadowych pyłów cementowych niemodyfikowanych i modyfikowanych silanowymi i tytanowymi związkami proadhezyjnymi

Typ związku proadhezyjnego	Ilość cz. wag.	H_t^w J/g	H_t^b J/g	h_t^w J/m ²	h_t^b J/m ²	Stopień hydrofobizacji $N, \%$
Odpadowy pył cementowy niemodyfikowany	–	23,5	8,1	2,24	0,77	–
Merkaptosilan (silan 1)	1	21,8	8,7	2,08	0,83	6,90
	2	20,5	9,4	1,95	0,90	13,83
	3	19,0	10,5	1,81	1,00	22,86
Merkaptosilan (silan 2)	2	20,2	9,2	1,92	0,88	11,96
Aminosilan (UniSilan 13)	1	23,7	8,4	2,26	0,80	3,57
	2	24,0	9,0	2,29	0,86	10,00
	3	24,2	9,5	2,30	0,90	14,74
Metakryloksysilan (UniSilan 511)	1	21,4	9,0	2,04	0,86	10,00
	2	19,7	9,9	1,88	0,94	18,19
	3	18,6	11,4	1,77	1,09	28,95
Tytanian (KR TTS)	1	20,2	10,0	1,92	0,95	19,00
	2	18,4	11,8	1,75	1,13	31,36
	3	16,5	14,3	1,57	1,36	43,35
Tytanian (KR 33 CS)	2	18,5	12,0	1,76	1,15	32,50

nymi związkami proadhezyjnymi przedstawiono w tabeli 5 (przykładowo dla Silanu 1 i UniSilanu 41) oraz na rysunku 1a-g.

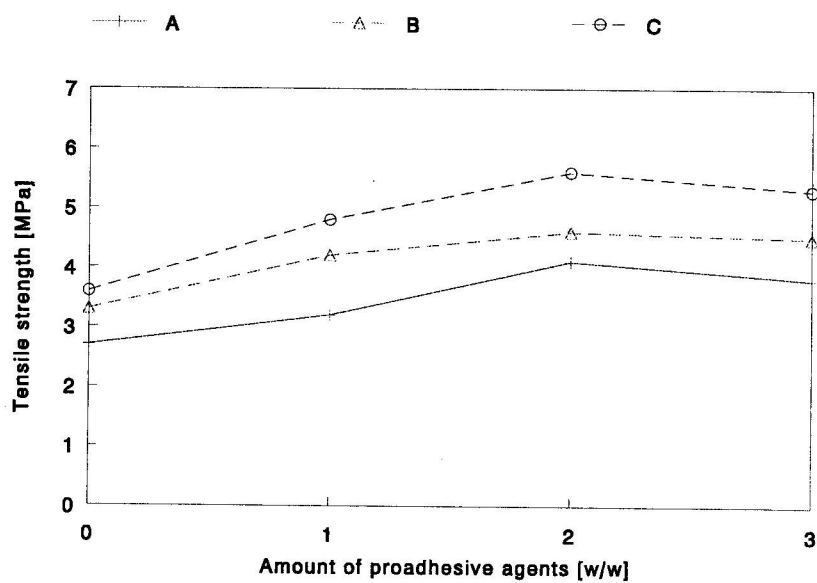
Stwierdzono wyraźny wpływ związków proadhezyjnych użytych do modyfikacji pyłu cementowego na właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów. Decydującą rolę odgrywa tu hydrofobizacja powierzchni oraz wzrost powinowactwa chemicznego napelnacza do polimeru. Oddziaływanie związków proadhezyjnych jest jednak różnicowane. Najsilniejszy wpływ mają UniSilan 41 – tetrasiarczek bis(trietoksyililo)propylowy oraz oba użyte tytanianowe związki proadhezyjne. Silan polisulfidowy (UniSilan 41) reaguje chemicznie z grupami silanolowymi powierzchni pyłu cementowego (dzięki obecności krzemionki) poprzez reaktywne grupy trietoksylowe tworząc stabilne wiązanie siloksanowe. Efekt ten można osią-

Tabela 5. Własności fizykomechaniczne wulkanizatów napelnionych pyłem cementowym niemodyfikowanym i modyfikowanym związkami proadhezyjnymi na bazie kauczuku Ker 1500

Wersja mieszanki	Ilość związku proadhezyjnego (cz. wag.)	Wytrzymałość na rozciąganie R_r (MPa)	Wydłużenie względne E_r (%)	Wydłużenie trwałe E_t (%)	Twardość H (°Sh)
Silan 1					
A	0	2,7	680	40	60
	1	3,2	720	44	61
	2	4,1	760	36	63
	3	3,8	520	32	63
B	0	3,3	580	24	64
	1	4,2	600	24	65
	2	4,6	540	28	66
	3	4,5	540	28	66
C	0	3,6	550	28	65
	1	4,8	600	28	65
	2	4,6	560	28	65
	3	5,3	420	28	65
UniSilan 41					
A	0	2,7	680	40	60
	1	4,1	700	36	62
	2	5,4	720	32	63
	3	5,6	680	30	63
C	0	3,6	550	28	65
	1	5,7	580	26	65
	2	6,5	600	26	66
	3	6,8	540	28	65

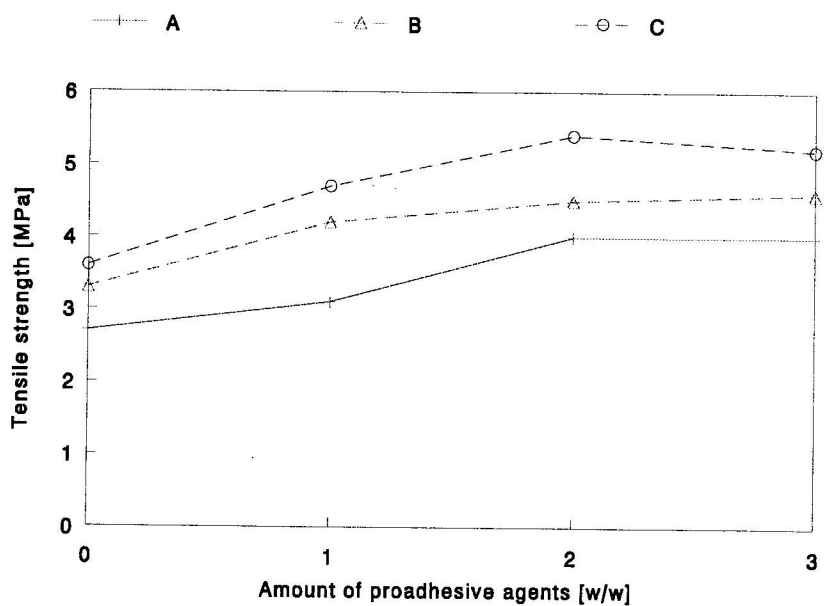
a

Silan 1



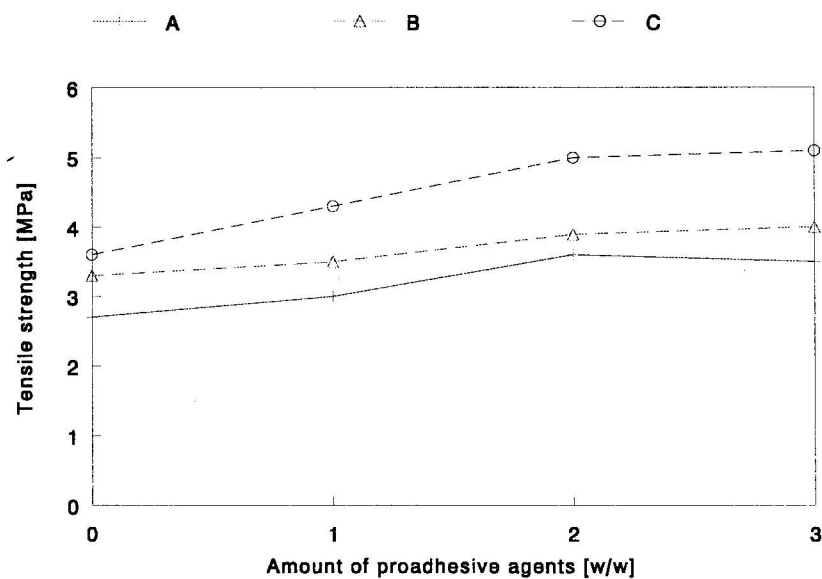
b

Silan 2



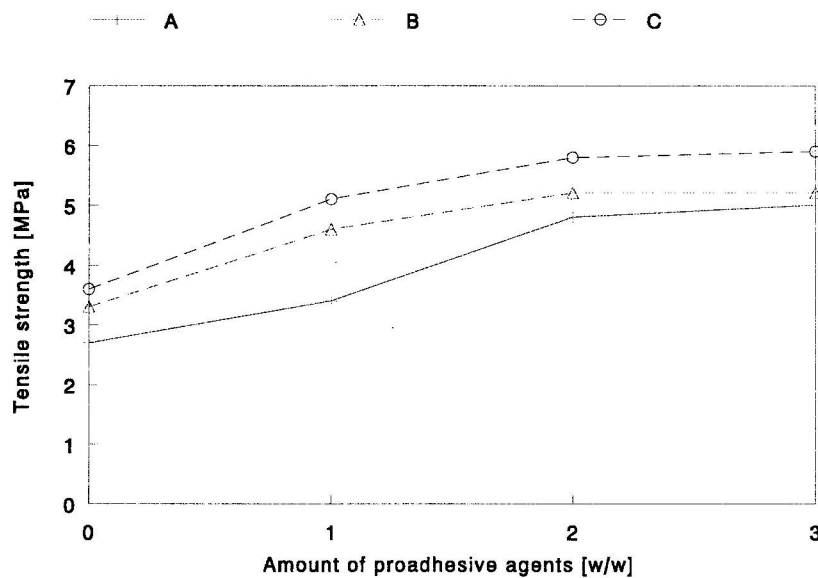
c

UniSilan 13



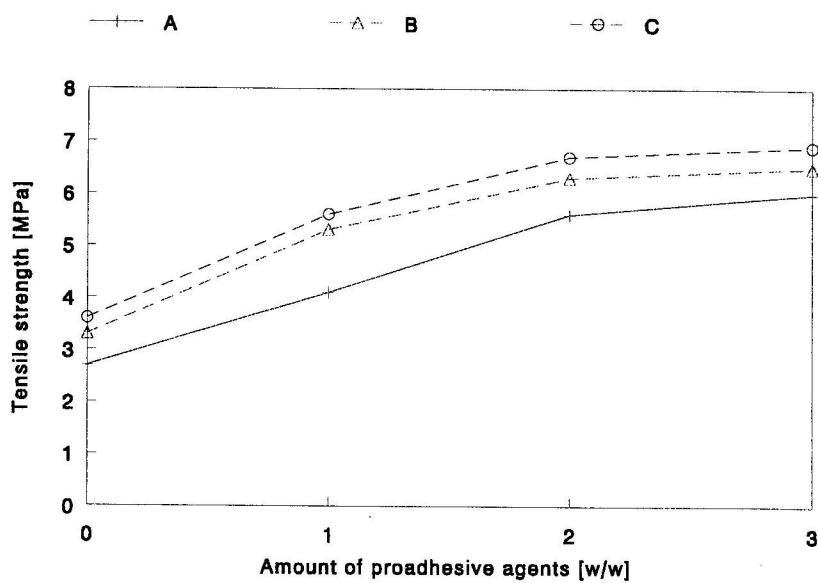
d

UniSilan 511



e

UniSilan 41



f

KR TTS

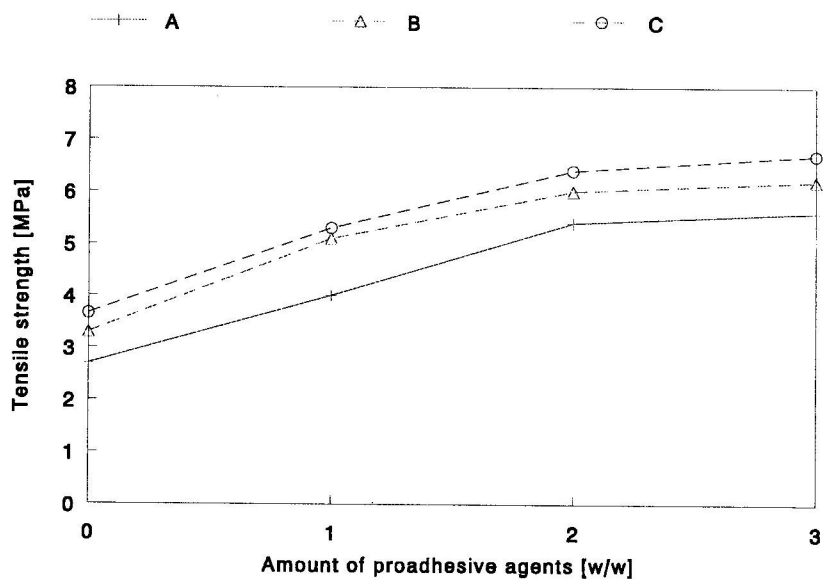


Tabela 6. Wskaźniki fizyko-mechaniczne wulkanizatów gumowych na bazie Ker 1500 napełnionych niemodyfikowanym pyłem cementowym i krzemionką po fluorową (czas wulkanizacji, 30 min; temp. 143 °C)

Wskaźnik	Zawartość pyłu cementowego, cz. wag.					
	0	10	20	30	40	50
	Zawartość krzemionki odpadowej, cz. wag.					
	50	40	30	20	10	0
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	7,6	7,0	6,6	5,9	5,4	4,8
Wydłużenie względne, %	310	330	400	400	520	540
Wydłużenie trwałe, %	10	12	12	18	24	26
Moduł M-300, MPa	4,8	4,5	3,6	3,4	2,9	2,3

W tabeli 6 podano wskaźniki fizyko-mechaniczne wulkanizatów gumowych Ker 1500 z różną zawartością pyłu cementowego i krzemionki odpadowej.

Układ zawierający ok. 20% pyłu cementowego i 30% odpadowej krzemionki odznacza się wytrzymałością na rozciąganie ok. 6,6 MPa, co pozwala zaliczyć pył cementowy i krzemionkę po fluorową do napełniaczy średnioaktywnych.

2.4. Podsumowanie

1. Modyfikacja powierzchni odpadowych pyłów cementowych zapewnia wzrost ich aktywności. Zastosowanie zwłaszcza tytanianowych związków proadhezyjnych prowadzi do wzrostu powinowactwa chemicznego do polimeru, a przede wszystkim do zmiany charakteru hydrofilowego na hydrofobowy.

2. W przypadku napełniania kauczuku butadienowo-styrenowego Ker 1500 odpadowymi pyłami cementowymi najwyższe wzmocnienia uzyskano po zastosowaniu do ich modyfikacji:

- tetrasiarczku bis(trietoksylilo)propylowego
- tytanianu izopropylotriizostearoilu
- tytanianu izopropylotrimetakrylowego.

3. Ustalono optymalne ilości związków proadhezyjnych niezbędnych do modyfikacji powierzchni pyłów cementowych, przy których uzyskuje się optimum wzmocnienia wulkanizatów.

LITERATURA

- DOMKA L., KRYSZTAFKIEWICZ A., KRYSZTAFKIEWICZ W. (1982), *Urządzenie do powierzchniowej modyfikacji materiałów proszkowych*, Pat. PRL 119 358.
- DOMKA L., KRYSZTAFKIEWICZ A., MARCINIEC B., GULIŃSKI J., URBANIAK W. (1994), *Napełniacze krzemionkowe i krzemianowe modyfikowane krajowymi silanowymi związkami proadhezyjnymi*, Przemysł Chemiczny, (w druku).

- KRÓLIKOWSKI W. (1973), *Fizykochemiczne zagadnienia powierzchni rozdziału włókien i polimerów w tworzywach wzmocnionych*, Polimery, 18, s. 442.
- KRYSZTAFKIEWICZA., DOMKA L., MARCINIEC B. (1983), *Sposób modyfikacji powierzchniowej materiałów proszkowych*, Pat. PRL 115 671.
- KRYSZTAFKIEWICZA., MAIK M. (1984), *Waste cement dusts as fillers for rubber compounds*, Cement Concrete Research, 14, s. 776.
- KRYSZTAFKIEWICZA. (1989), *Czynniki wiążące w układzie napelniając-polimer*, Chemia Stosowana, 33, s. 61.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., RAGER B., MAIK M. (1993), *Utylizacja krzemionki odpadowej z produkcji kwasu fluorowodorowego*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, s. 163.
- MITTAL K.L. (1992), *Silanes and other coupling agents*, Utrecht, Wyd. VSP, Holandia.
- PARYJCZAK T. (1975), *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, Warszawa, PWN.
- ZIELENKIEWICZ W., KUREK T. (1966), *Oznaczanie ciepła zwilżania powierzchni proszkowych*, Przemysł Chemiczny, 45, s. 247.

Krysztafkiewicz A., Maik M., Rager B., (1995), Modified waste cement dust-fillers for rubber mixtures, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 169–181 (Polish text)

A procedure for utilization of waste cement dust is presented. Hydrophobic cement dust has been produced. For this purpose the surface of the dust was modified with silane and titanate coupling agents and the physicochemical properties of the modified waste cement dust were determined. The effect of the type of the modifier used and its amount on the strength of Ker 1500 butadiene-styrene rubber vulcanizates was investigated.