

## Hidrofobizacija kre njaka iz ležišta „Cancar“ Aran elovac upotrebom stearinske kiseline

SLAVICA R. MIHAJLOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

ŽIVKO T. SEKULIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

DRAGAN S. RADULOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

DEJAN R. STEVANOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

VLADAN D. KAŠIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Stručni rad

UDC:552.54(497.11)

DOI:10.5937/tehnika1506943M

*U radu su prikazani rezultati ispitivanja mogući nastojanja hidrofobizacije kalcita iz ležišta „Cancar“ firme „Dobar kamen“ - Aran elovac, Srbija. Hidrofobizacija površine kalcita je vršena stearinskom kiselinom, a korišćenje uzorak je proizvod dobijen iz fabrike „Dobar kamen“ srednjeg prenika zrna 29,14 μm. Koncentracije stearinske kiseline u eksperimentima su bile: 0,3; 0,5; 0,8; 0,9; 1; 2; 2,5; 3 i 4%. Rezultati hidrofobizacije su pokazali da je potpuna hidrofobnost ( $I_o=99,9\%$ ) ovog uzorka kalcita postignuta pri koncentraciji stearinske kiseline od 3%.*

**KLJUČNE REČI:** kre njak, hidrofobizacija, stearinska kiselina, indeks obloženosti

### 1. UVOD

Kre njak je sedimentna karbonatna stena koja je izgrađena od kalcita, kao dominantnog minerala, uz neznatno prisustvo aragonita, kao i drugih minerala koji predstavljaju primese [1]. Kvalitet kre njaka je u zavisnosti od mineralnog sastava i udela primesa u njemu [2].

Ograničavajući faktor primene kre njaka u pojedinim industrijskim granama (npr. kao punioca u industriji polimera) je njegova hidrofobna površina.

Postupcima površinskog modifikovanja kalcita organskim modifikatorima tipa površinski aktivnih materija, moguće je njegovu hidrofobnu površinu prevesti u hidrofobnu. Kre njak tako dobija izrazito hidrofobne osobine [3, 4]. Merenje hidrofobnosti površine kalcita prave se određivanjem stepena obloženosti [5, 6, 7].

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali. U ovom radu se daje prikaz mogućnosti

Adresa autora: Slavica Mihajlović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Bulevar Franša D'Eperea 86

Rad primljen: 06.10.2015.

Rad prihvaćen: 08.10.2015.

hidrofobizacije kalcijum karbonatne sirovine iz ležišta "Cancar" - kod Aran elovca. Osnovne karakteristike sirovine: kalcit je romboedarske strukture, minimalni sadržaj  $\text{CaCO}_3$  98,5%, a maksimalni sadržaj  $\text{MgCO}_3$  0,5%; tvrdoća po Mohsu je 3 i specifična masa 2,7  $\text{kg/dm}^3$ .

Korišćenje ena je frakcija srednjeg prenika ( $d_{sr}$ ) 29,14 μm. Modifikovanje površine kalcita, kao osnovnog minerala u kre njaku, vršeno je stearinskom kiselinom  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  čija je molekulska masa 284,47 g/mol; gustina 0,847 g/ml; konstanta disocijacije pKa 5,7; rastvorljivost u vodi 0,034 g/100ml (25°C), i 0,1g/100 ml (37°C); rastvorljivost u alkoholu 2,5g/100 ml; veoma rastvorna u etru,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ . Sadržaj stearinske kiseline u postupcima modifikovanja kalcita je iznosio od 0.3 do 4%.

Metode i oprema. Modifikovanje kalcita vršeno je tzv. „suvim“ postupkom (bez prisustva vode). Izmereno je 200 g i dodavana je određena koncentracija stearinske kiseline. Za eksperimente modifikovanja izabran je je vibro mlin sa prstenastim radnim elementima, model „MN 954/3“, proizvođača „KHD Humboldt Wedag“ - Nemačka. Na izbor uređaja su uticala fizička svojstva uzorka i karakteristike uređaja. Granulometrijski sastav. Granulometrijski sastav kre njaka određen je na „Cyclosizer“-u, proizvođača „Warmen“.

Hemijski sastav. Sadržaj CaO je određen volumetrijskom metodom, dok je sadržaj SiO<sub>2</sub> i gubitak žarenjem (900°C) određen gravimetrijskom metodom (SRPS B.B8. 070). Za određivanje Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O korišten je atomski apsorpcijski spektrofotometar „Perkin Elmer 703 Analyst 300“.

Mineraloški sastav. Kvalitativna mineraloška analiza uzoraka urađena je pod polarizacionim mikroskopom za odbijenu i propuštenu svetlost marke „JENAPOL-U“, firme Carl Zeiss-Jena, imerzionom metodom (imerzija ksilol) sa kvalitativnom identifikacijom prisutnih minerala. Uvećanje objektivna je od 3,2 do 50X. Binokularna lupa je firme Leitz Wetzlar. Sistem za mikrofotografiju „STUDIO PCTV“ (Pinnacle Systems).

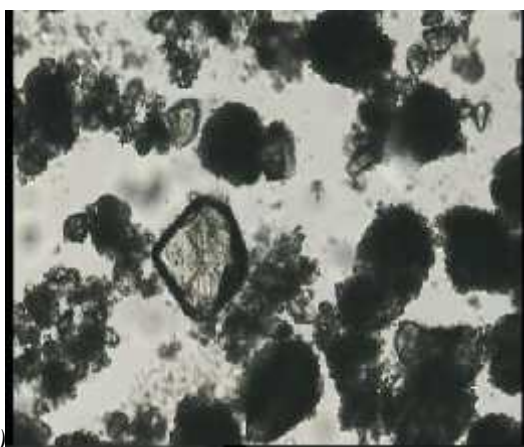
Rendgenska difrakciona analiza. Uzorci su snimani na difraktometru marke „Philips“, model PW-1710. Za identifikaciju minerala kalcita korištena je JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [8].

Određivanje stepena obloženosti. Za određivanje stepena obloženosti korištena je metoda [5, 6, 7] koja se sastoji u sledećem: 10g modifikovanog kalcita je potopljeno u 100 ml destilovane vode uz povremeno mešanje staklenim štapićem. Nakon 10 minuta odsto- javanja jasno se uočeavaju dve frakcije: frakcija koja pliva i frakcija koja tone. Frakcija koja pliva i frakcija koja tone su osušene na 60°C i izmerene. Za izračunavanje stepena obloženosti I<sub>o</sub> može se primeniti obrazac 1).

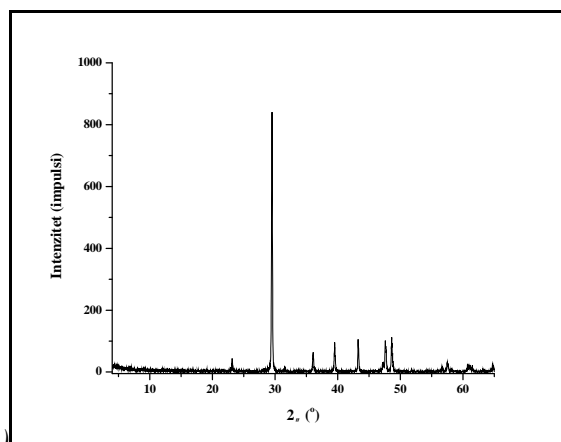
$$I_o = \frac{m_p}{m_p + m_t} \cdot 100\% \quad (1)$$

Tabela 1. Hemijski sastav kre njaka „Dobar kamen“

Komponenta	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	G.Ž.
Sadržaj, %	55,43	0,285	0,017	0,0203	0,26	0,066	0,104	<0,03	43,81



a)



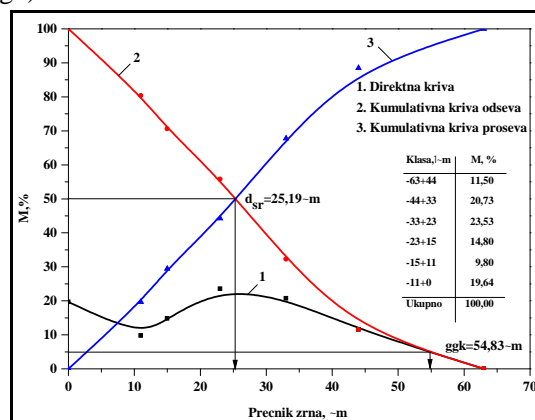
b)

Slika 2 - a) Kristal kalcita i karbonatni agregat, 10X, propuštena svetlost, IIN; b) Difraktogram praha uzorka kalcite njaka „Dobarkamen“

gde je: I<sub>o</sub>-stepen obloženosti, %; m<sub>p</sub>-masa frakcije koja pliva, g; m<sub>t</sub>-masa frakcije koja tone, g.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Granulometrijski sastav: Na slici 1 suprikazan ekurve granulometrijskog sastava uzorka kre njaka: direktna kriva (1), kumulativna kriva odseva (2) i kumulativna kriva proseva (3). Takođe, uz pomoć kumulativne krive odseva određena je gornja grani na krupno (ggk).



Slika 1 – Krive granulometrijskog sastava uzorka kre njaka srednjeg pre nika (d<sub>sr</sub>) 25.19 μm

Hemijski sastav: Hemijski sastav uzorka kre njaka iz ležišta „Dobarkamen“ - Aran elovac, Srbija, dat je u tabeli 1.

Iz rezultata hemijske analize vidi se da je sadržaj CaO 55,43%, gubitak žarenjem 43,81% i MgO 0,285%, dok su ostali oksidi, kao i neke druge, prisutni u tragovima. Na osnovu ovoga jasno je da je u uzorku prisutan kalcit preko 99 %.

Minerali glina, kvarc, liskuni (muskovit) i minerali gvožđa (limonit-getit) se javljaju u vidu skrama po karbonatima, ali i kao slobodna zrna u tragovima.

Uzorak kre njaka za ispitivanje je analiziran metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku (prahu). Dobijeni rendgenski difraktogram prikazan je na slici 2b. Iz rendgenskog difraktograma se vidi da je kalcit jedini mineral u uzorku, dok su ostali minerali ispod praga detekcije ove metode što je u saglasnosti sa rezultatima mikroskopske i hemijske analize.

#### Stepen obloženosti modificiranog kalcita

Hidrofobizacijom kre njaka u stvari vršimo modifikovanje kalcita kao osnovnog minerala. U cilju praćenja rezultata modifikovanja kalcita stearinskom kiselinom i postizanja zadovoljavajuće hidrofobnosti površine, određen stepen obloženosti prema obrascu 1). Vrednosti stepena obloženosti pri različitim koncentracijama stearinske kiseline date su u tabeli 2.

Tabela 2. Stepen obloženosti modificiranih uzoraka kalcita

Sadržaj stearinske kiseline, %	Io, %
0,3	25,72
0,5	42,78
0,8	69,08
0,9	68,89
1	71,2
2	73,4
2,5	80,2
3	99,9
4	99,9

Iz rezultata datih u tabeli 2 se uoči da stepen obloženosti raste sa porastom koncentracije stearinske kiseline upotrebljene za modifikovanje. Ovo ukazuje na to da se nije menjala orijentacija ugljovodoničnih lanaca u adsorbovanom sloju sa povećanjem koncentracije stearinske kiseline raspoložive za adsorpciju. Adsorpcija je uvek bila takva da je molekul stearinske kiseline zadržavao orijentaciju svog hidrofobnog dela (ugljovodoničnog lanca) suprotno od površine kalcita. Kako se stepen obloženosti može uzeti kao mera hidrofobnosti dobijenih proizvoda [9], rezultati ukazuju da je potpuna hidrofobnost površine ovog kalcita pri koncentraciji od 3%.

#### 5. ZAKLJUČAK

Urađeni su eksperimenti površinskog modifikovanja kalcita dobijenog postupcima klasiranja kre njaka

iz ležišta "Cancar" kod Aranjevo o. Srednji prenik ispitivanog proizvoda je iznosi od  $d_r=25,19 \mu\text{m}$ . Modifikovanje površine kalcita je obavljeno stearinskom kiselinom i određen je stepen obloženosti. Rezultati ukazuju da stepen obloženosti kalcita raste sa porastom koncentracije stearinske kiseline upotrebljene za modifikovanje. Maksimalna vrednost stepena obloženosti od 99,9% ostvarena je pri koncentraciji stearinske kiseline od 3% jer daljim povećanjem koncentracije stearinske kiseline stepen obloženosti se nije menjao.

#### 6. ZAHVALNICA

Ovaj rad je nastao kao rezultat istraživanja na projektu „Osvajanje tehnoloških postupaka dobijanja ekoloških materijala na bazi nemetalnih mineralnih sirovina“ TR 34013, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za period 2011-2015. godina.

#### LITERATURA

- [1] Pavlica J, Draški D, Priprema mineralnih sirovina, Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu, 1997.
- [2] Sekuli Ž, Kalcijumkarbonatne i kvarcne sirovine i njihova primena, Beograd, 2011, 148.
- [3] Mihajlović S, Sekuli Ž, Daković A, Vučinić D, Jovanović V, Stojanović J, Ceram. Silik, 53, p. 268-275, 2009.
- [4] Mihajlović S, Daković A, Sekuli Ž, Ilić D, Kragović M, Hem. Ind, 63, p. 101-106, 2009.
- [5] Sheng Y, Zhou B, Wang Ch, Zhao X, Deng Y, Wang Z, Appl. Surface Sci, 253, p.1983-1987, 2006.
- [6] Sheng Y, Zhou B, Zhao J, Tao N, Yu K, Tian Y, Wang Z, J. Colloid Interface Sci, 272,p. 326-329, 2004.
- [7] Yang Y. F, Wu X. F., Hu G. Sh., Wang, B. B, J. Cryst. Growth., 310, p. 3557-3560, 2008.
- [8] Powder Diffraction File, Card No. 9-0432. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Swarthmore, PA.
- [9] Hansen G, Hamouda A. A., Denoyel R, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 172, p. 7-16, 2000.

## SUMMARY

### HYDROPHOBIZATION OF LIMESTONE FROM THE DEPOSIT "CANCAR" ARAN ELOVAC USING STEARIC ACID

*The paper presents the results of investigation of the possibility of hydrophobization of calcite from deposit "Cancar" company "Good stone" -Aran elovac, Serbia. Hydrophobization of calcite surface is performed with stearic acid, and the sample which is used is a product made from the "Good stone" mean grain diameter 29,14 $\mu$ m. The concentration of stearic acid in the experiment, were as follows: 0.3; 0.5; 0.8; 0.9, 1; 2, 2.5, 3 and 4%. Results showed that the hydrophobization degree of coating increases with increasing concentration of the stearic acid used for modifying. This indicates that was not changed orientation of the hydrocarbon chains in the adsorbed layer with increasing concentrations of stearic acid available for adsorption. Adsorption was always such that the molecules of stearic acid kept the orientation of its hydrophobic portion (the hydrocarbon chains) opposite to surface of the calcite. As the degree of coating can be taken as a measure of hydrophobicity of the obtained products, results suggest that complete hydrophobicity of the surface of calcite occurs at a concentration of 3%.*

**Key words:** calcite, hydrophobization, stearic acid, degree of coating