

SLAVICA MIHAJLOVIĆ
ŽIVKO SEKULIĆ
MILAN PETROV

Institut za tehnologiju nuklearnih
i drugih mineralnih sirovina,
Beograd

NAUČNI RAD

678.743:678.046-033.22

OBLOŽENI KREČNJAK KAO PUNILO ZA PROIZVODNJU PVC-PROIZVODA

Ispitivano je dobijanje obloženog krečnjaka ležišta "Venčac" – Aranđelovac za proizvodnju PVC–proizvoda. Laboratorijski eksperimenti su realizovani u dve faze: dobijanje obloženog krečnjaka u prvoj i proveru stepena obloženosti u drugoj fazi.

Rezultati eksperimentalnih istraživanja su pokazali da se uspešno oblaganje površine čestica krečnjaka Ca–stearatom (sadržaj Ca–stearata 3%) obavlja u vibracionom mlinu sa prstenovima, pri čemu se ostvaruje stepen obloženosti veći od 95%. Stepen obloženosti je proveravan mikroskopskom analizom (imerziona metoda, imerzija voda).

Među velikim brojem različitih dodataka koji su potrebni PVC–u za njegovu uspešnu preradu značajno mesto zauzima skup posebnih dodataka pod zajedničkim nazivom punila.

Pod pojmom punila u tehnologiji prerade PVC–a podrazumevaju se uglavnom vrlo jeftini neorganski materijali, iz čega proizilazi i njihov prvi zadatak, a to je sniženje cene koštanja sveukupne mešavine, odnosno gotovog proizvoda [1].

Mineralna punila, među koje spada i CaCO_3 , svoju najveću primenu nalaze upravo u industriji termoplastičnih masa, a posebno kod PVC–a gde se najviše i koriste.

Industrija za proizvodnju PVC–a postavlja određene zahteve za kvalitetom koji važe za sva punila, pa tako i za CaCO_3 , a to su:

- punilo mora bez ikakvih promena da izdrži temperaturu, pritisak, mehaničko naprezanje i sve ostale uslove koji prate preradu PVC–a,

- punilo treba da se odlikuje lakoćom disperzije svojih čestica,

- treba da budu bela, bez nečistoća i stranih materija,

- ne smeju da deluju abrazivno,

- ne smeju da imaju više od 0,4% vlage,

- iako su punila za PVC neaktivna, potrebno je ipak naglasiti potrebu za njihovom inertnošću i kompatibilnošću sa svim dodacima prisutnim u smesi,

- CaCO_3 , kao i ostala neorganska punila, dodaju se PVC–u uvek u formi finog, suvog praha i to u fazi mešanja PVC–a sa svim ostalim dodacima, sa ciljem što bolje i potpunije homogenizacije [1].

Opravanost upotrebe karbonatnih stena kao punioca leži u njihovoj velikoj rasprotranjenosti u površin-

skom, pristupačnom delu zemljine kore, obimu pojava i relativnoj lakoći sprajivanja [2].

Zahtevi prerađivačke industrije za određenim karbonatnim punilima uticali su na traženje laboratorijskog rešenja problema obrade fino mikroniziranih karbonatnih punila sa masnim kiselinama i njihovim solima.

Najnoviji pravci razvoja usmereni su ka sve većoj primeni površinski obrađenih krečnjaka, odnosno aktiviranih krečnjaka. Najčešće se za aktivaciju koriste različite kalcijumove soli masnih kiselina, različita ulja, a od svih se najviše koriste Ca–stearati. Postupkom hemisorpcije, na površini svake čestice punila stvara se monomolekularni film stearata i tako hemijski vezan postaje sastavni deo svake čestice. Količina ovako upotrebjenog Ca–stearata kreće se u granicama 1–3% [3].

Interakcija između jona kalcijuma i susednog atoma kiseonika, koji pripada karbonatnom jonu, elektrostatičke je prirode, a između dva atoma postoji relativno mala elektronska gustina. Jedna od posledica ovakvih energetskih odnosa u kristalu je i stvaranje stabilnih kompleksa [4]. Kad se upotrebi kao punilo, krečnjak zbog ovakve strukture daje posebne učinke pri disperziji.

Hemijska osobina CaCO_3 je da se rastvara u kiselinama, što nepovoljno utiče na njegovu širu upotrebu. Osetljivost na kiseline upravo se smanjuje površinskom obradom čestica, pri čemu se dobija i izrazito dobra disperzija u određenom sistemu [5]. Osim toga, aktiviranjem krečnjaka postižu se i sledeći efekti:

- dobija se izraziti hidrofobni karakter koji odbija vodu i vlagu što je posebno važno za svako punilo,

- površinskom obradom znatno se smanjuje abrazivno dejstvo CaCO_3 ,

- ovakva punila pokazuju bolja reološka svojstva, veću otpornost na udarac i bolja električna svojstva,

- upotrebom ovakve vrste punila dobija se znatno kvalitetnija površina gotovog proizvoda, s obzirom na glatkost, sjaj i njegov izgled.

Adresa autora: S. Mihajlović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, 11000 Beograd

E–mail: s.mihajlovic@itnms.ac.yu

Rad primljen: Juli 20, 2004

Rad prihvaćen: Novembar 16, 2004

Treba naglasiti da od svih punila koja se koriste za proizvodnju PVC-a samo na punila tipa kalcijum karbonata otpada gotovo 80% od ukupne potrošnje punila [6].

U prvom delu rada su dati rezultati ispitivanja realizovanih sa ciljem dobijanja obloženog CaCO_3 iz ležišta "Venčac"-Arandelovac, kako bi se poboljšala njegova svojstva i kao takav koristio kao punilo u proizvodnji PVC proizvoda. U drugom delu rada prikazani su rezultati ispitivanja dobijenih mikroskopskim putem u cilju utvrđivanja stepena obloženosti ispitivanih uzoraka krečnjaka.

EKSPERIMENTALNI DEO

Karakteristika sirovine

a) Hemijski sastav

Hemijski sastav uzorka krečnjaka iz ležišta "Venčac" – Arandelovac prikazan je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav krečnjaka ležišta "Venčac"-Arandelovac

Table 1. Chemical composition of limestone from the "Venčac" – Arandelovac deposit

Komponenta	CaCO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	SiO_2	CaO	G.Ž.
Sadržaj, %	98,29	0,015	0,038	0,62	0,57	55,07	43,55

Hemijski sastav prikazan u tabeli 1 pokazuje da je krečnjak ležišta "Venčac"-Arandelovac zadovoljavajućeg kvaliteta s obzirom na sadržaj CaCO_3 od 98,29% i kao takav ispunjava jedan od uslova za upotrebu kao punioc.

b) Mineraloški sastav

Kvalitativna mineraloška analiza uzorka krečnjaka ležišta "Venčac" – Arandelovac urađena je pod polarizacionim mikroskopom za propuštenu svetlost, imerzionom metodom (imerzija ksiloi), sa identifikacijom prisutnih minerala. Uvećanje objekta je od 3,2 do 20X.

Mineralni sastav: kalcit, opal, volastonit, getit-limonit, apatit, rutil, vezuvijan. Mineralni sastav je nepromenjen. Ispitivani uzorak je potpuno u kristalnom stanju (sa izuzetkom opala). Apsolutno najzastupljeniji mineral u uzorku je kalcit (preko 95%), dok je sledeći po zastupljenosti opal, pa limonit-getit koji se najčešće javljaju u vidu skrampa po kalcitu (kao slobodan), volastonit i vezuvijan sa apatitom i rutilom (u tragovima). Prisustvo minerala gvožđa (limonit-getit) je u tragovima.

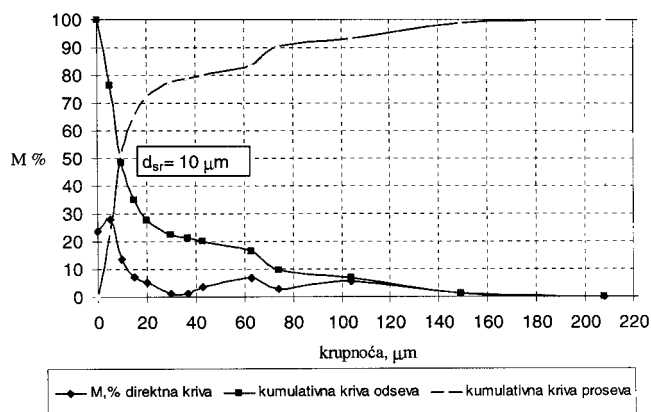
c) Granulometrijski sastav

Granulometrijski sastav ispitivanog uzorka krečnjaka "Venčac" – Arandelovac prikazan je u tabeli 2 i grafički na slici 1.

Tabela 2. Granulometrijski sastav krečnjaka "Venčac" – Arandelovac

Table 2. Granulometric composition of limestone from "Venčac" – Arandelovac

Klasa krupnoće, μm	M_i , %	M_i , % odseva	M_i , % proseva
+315	0,00	0,00	
-315+208	0,17	0,17	100,00
-208+149	1,11	1,27	99,83
-149+104	5,54	6,81	98,73
-104+74	2,66	9,47	93,19
-74+63	6,86	16,33	90,53
-63+43	3,76	20,09	83,67
-43+37	1,11	21,20	79,91
-37+30	1,18	22,38	78,80
-30+20	5,20	27,58	77,62
-20+15	7,17	34,75	72,42
-15+10	13,79	48,54	65,25
-10+5	27,82	76,36	51,46
-5+0	23,64	100,00	23,64
Σ	100,00		



Slika 1. Dijagram granulometrijskog sastava korišćenog uzorka krečnjaka "Venčac"

Figure 1. Granulometric composition curve of the "Venčac" limestone sample

Ostale karakteristike korišćenog uzorka krečnjaka koje su takođe od značaja za njegovu upotrebu kao punilo u PVC proizvodima date su u tabeli 3.

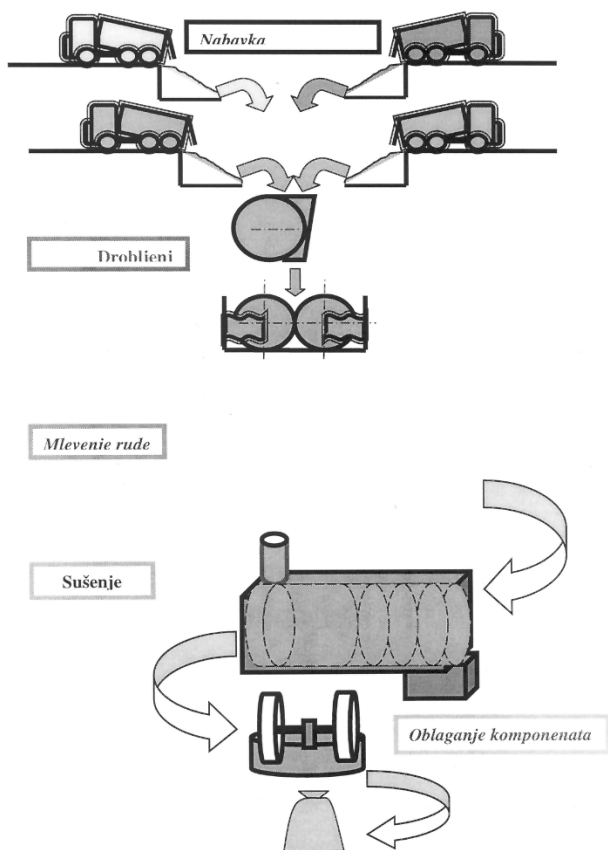
Tabela 3. Karakteristike korišćenog uzorka krečnjaka

Osobina krečnjaka	Rezultat	Standard
Spoljni izgled	Beo prah bez mehaničkih primesa	JUS B.B8.080
Stepen beline	93,1% (MgO-100%)	JUS B.B8.084
Upijanje ulja	21,53%	JUS H.C8.202
Sadržaj vlage	0,02% (na 105%)	JUS H.C8.202
pH vred. vodene suspenzije	9,5	JUS H.C8.209

Tehnološki postupak dobijanja obloženog krečnjaka

Oblaganje mineralne sirovine, odnosno finog praša CaCO_3 rudnika "Venčac"-Arandelovac vršili smo po novom tehnološkom postupku u laboratorijskim uslovima sa Ca-stearatom. Sadržaj stearata u uzorcima je iznosio 1%, 2% i 3%. Oblaganje je vršeno u vibracionom mlinu sa prstenovima tipa "KHD HUMBOLDT WEDAG" u trajanju od 7 minuta, s tim što su prethodno zagrevani i mlin i sirovina na 60°C .

Šema procesa oblaganja prikazana je na slici 2.



Slika 2. Šema tehnološkog postupka dobijanja obloženog krečnjaka

Figure 2. Scheme of the technological process for obtaining coated limestone

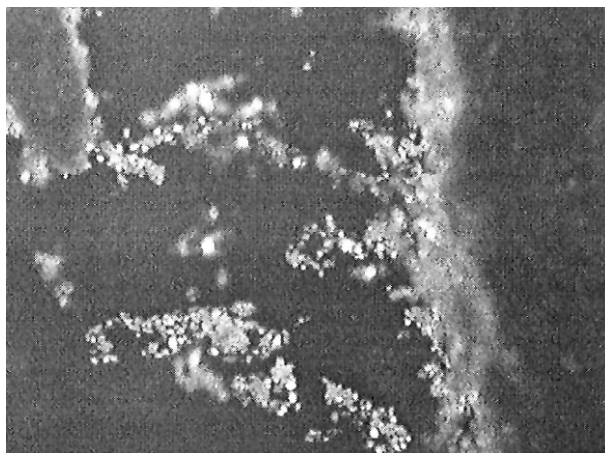
Provera stepena obloženosti

Provera stepena obloženosti na ispitivanim uzorcima krečnjaka, izvršena je pod polarizacionim mikroskopom za propuštenu svetlost, imerzionom metodom (imerzija voda), u laboratoriji za mineralošku karakterizaciju ITNMS-a. Uvećanje objektiva je od 10 do 50X.

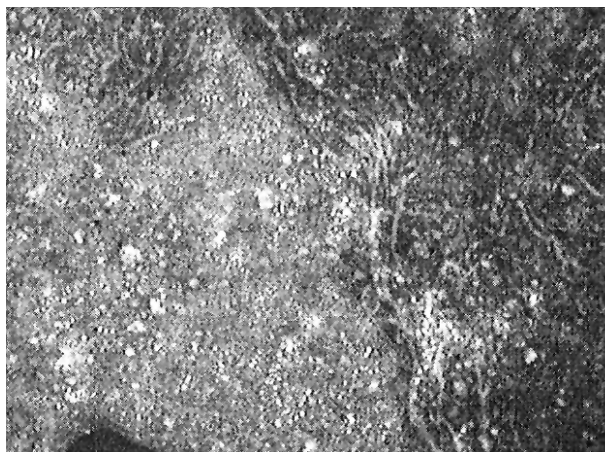
Na slikama 3, 4 i 5 prikazan je izgled obloženih uzoraka krečnjaka.

Rezultati su pokazali da je stepen obloženosti krečnjaka koji je aktiviran sa Ca-stearatom čiji je sadržaj u uzorku 1%, veći od 80% (slika 3).

Stepen obloženosti uzorka koji sadrži 2% Ca-stearata je veći od 85% (slika 4).



Slika 3. Izgled obloženog krečnjaka (sadržaj Ca-stearata 1%)
Figure 3: Microgram of coated limestone (content of Ca-stearate 1%)



Slika 4. Izgled obloženog krečnjaka (sadržaj Ca-stearata 2%)
Figure 4: Microgram of coated limestone (content of Ca-stearate 2%)



Slika 5. Izgled obloženog krečnjaka (sadržaj stearata 3%)
Figure 5: Microgram of coated limestone (content of Ca-stearate 3%)

Najveći stepen obloženosti (minimum 95%) je postignut u uzorku koji je aktiviran sa Ca-stearatom čiji je sadržaj u uzorku 3% (slika 5).

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata može se konstatovati sledeće:

– Oblaganje površine čestica krečnjaka Ca-stearatom je uspešno obavljeno u vibracionom mlinu sa prstenovima.

– Najveći stepen obloženosti je postignut u uzorku koji sadrži 3% Ca-stearata (min. 95%), dok je obloženost u uzorcima koji sadrže 1% i 2% Ca stearata nešto niža i približnih su vrednosti (veća od 80% odnosno 85%).

– Prilikom utvrđivanja vremena trajanja oblaganja pošlo se od zaključka dobijenog u ranijim ispitivanjima da faktor vreme nema uticaja na stepen obloženosti.

– Iskustveni podaci pokazuju da je idealna temperatura za oblaganje 6°C. Naime, na ovoj temperaturi Ca-stearat poprima osobine tečnog agregatnog stanja i kao takav formira monosloj na površini čestice krečnjaka.

LITERATURA

- [1] Ž. Biliškov, A. Jerčić, A. Kuzmanić, Kalcijev karbonat kao punilo u PVC-prerađevinama, Zbornik radova prvog jugoslovenskog simpozijuma o prirodnim karbonatnim punilima u građevinarstvu i industriji, Arandjelovac, 1977, str. 25–32.
- [2] N. Bilbija, Prirodna karbonatna punila, Zbornik radova prvog jugoslovenskog simpozijuma o prirodnim karbonatnim punilima u građevinarstvu i industriji, Arandjelovac, 1977, str. 9–14.
- [3] M. Petrov, Utvrđivanje uslova oblaganja–hidrofobizacije precipitiranog kalcijum karbonata (PCC) i prirodnog granulisanog kalcijum karbonata (GCC), Interni projekat, ITNMS, Beograd, 2000.
- [4] D. W. Cornwell, Benefits of PCC as a PVC additive, 3rd Minerals in Compounding Conference, Cologne, Germany, 2001, str. 35–37
- [5] M. Petrov, Lj. Andrić, Ž. Sekulić, Thermokinetics of Mineral Powder Coating, 10th European Symposium on Comminution, Heidelberg, Germany, 2002, Book of abstracts, B2.5.
- [6] M. Petrov, Lj. Andrić, S. Milošević, Lj. Pavlović, Coating of Mineral Powders by Mechanical Activation, International Conference–Fundamental bases of mechanochemical technologies, Novosibirsk, Rusija, 2001, str. 4–6.

SUMMARY

COATED LIMESTONE AS A FILLER FOR THE PRODUCTION OF PVC-PRODUCTS

(Scientific paper)

Slavica Mihajlović, Živko Sekulić, Milan Petrov
Institute for nuclear and other mineral raw materials, Belgrade

The results of laboratory investigations of the possibility to obtain coated limestone for the production of PVC-products are presented in this paper. Limestone from the "Venčac" deposit (Arandjelovac, Serbia and Montenegro) was used as the raw material. The investigations were carried out in two phases: obtaining the coated limestone and determination of the degree of coating.

The results of the investigations showed that successful coating of the surface of the limestone particles with Ca-stearate (Ca-stearate content 3%) was achieved in a vibro mill with rings and the obtained degree of coating was higher than 95%. The coating degree was determined in transmitted light by a polarization microscope applying the immersion method (water immersion).

Key words: Limestone • Filler • Coating • PVC-products •

Ključne reči: Krečnjak • Punilo • Oblaganje • PVC-proizvodi •