



ELŻBIETA VOGT*, ANNA HORAK**, ELIZA WOLAK*, URSZULA KANIK**

Wpływ wybranych zagrożeń środowiskowych na właściwości hydrofobowe drobnodispersyjnego wapienia

Wprowadzenie

Wapień jest bardzo cennym surowcem, szeroko stosowanym w wielu dziedzinach przemysłu. Bogate krajowe zasoby sprzyjają szerokiemu zastosowaniu tego surowca mineralnego do produkcji wapna i mączek wapienniczych, które z kolei są wykorzystywane w przemyśle cementowym, ceramicznym i szklarskim, celulozowo-papierniczym, chemicznym, hutniczym, budownictwie, rolnictwie, przemyśle cukrowniczym oraz do produkcji farb i lakierów, gumy i tworzyw sztucznych oraz w górnictwie węglowym (Krysztalkiewicz i in. 2003; Grzeszczyk i in. 2010; Stowarzyszenie Przemysłu Wapienniczego 2014; Domka i in. 2003; Ciesielczyk i in. 2006; Stanisławska i in. 2006; Hu i in. 2009, Malicka-Soczka i in. 2010; PN-G-11020 1994; Cashdollar i in. 2006; Man i in. 2009; Vogt i in. 2008).

To, jaki rodzaj materiału wapiennego jest przydatny dla określonego zastosowania wynika bezpośrednio z jego właściwości. W przypadku kruszywa do budowy dróg istotna jest twardość i wytrzymałość materiału, dla procesów odsiarczania reaktywność (Szymanek i in. 2007; Ney 2000). Dla innych zastosowań istotne są takie właściwości jak: kształt, wielkość ziaren, sypkość, ścieralność, reaktywność, zdolność do granulacji i zagęszczania (Frances i in. 2001; Eskin i in. 2001). Jednakże długoletnie doświadczenia związane z wykorzystywaniem wapienia wskazuje na to, że we wszystkich zastosowaniach najistotniejsza

* Dr inż., ** Mgr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków;
e-mail: vogt@agh.edu.pl

jest odporność tego materiału na warunki atmosferyczne. Budowle wykonane z wapienia podlegają procesom niszczenia w wyniku wietrzenia i korozji (Przesmycka i in. 2002; Domasłowski i in. 1998), a odpowiedzialność za szybkie niszczenie materiału ponosi, w wielu przypadkach, jego porowata struktura. Otwarty układ porów zwiększa powierzchnię kontaktu oraz stanowi doskonałe arterie transportowe, dla szkodliwych czynników, w głąb materiału. Porowate wapienie bardzo łatwo chłoną wodę, a rozpuszczone w niej sole obniżając napięcie powierzchniowe płynu ułatwiają zwilżanie powierzchni, a co za tym idzie proces niszczenia (Czarnecki i in. 1996). Duża nasiąkliwość wapieni sprzyja nie tylko niszczeniu budynków, ale odpowiada również za występujące w materiale rozdrobnionym oddziaływania kohezyjnych i zbrylanie się drobnodispersyjnych wapieni, co znacząco utrudnia ich stosowanie w wielu dziedzinach.

Drobnodispersyjne wapienie o zmodyfikowanej wodoodporności są cennym surowcem tam, gdzie w swojej surowej postaci byłyby mało użyteczne, jak przykładowo podczas stosowania mączki wapiennej jako środka przeciwybuchowego w kopalniach węgla kamiennego (PN-G-11020 1994; Vogt 2008), czy podczas renowacji zabytków architektonicznych (Getty Conservation Institute 2006). Farby zawierające drobnodispersyjny węglan wapnia oraz substancje wodoodporne stosuje się jako zabezpieczenie powierzchni wapiennych po usunięciu z nich szerniałych warstw zanieczyszczeń, powstałych w wyniku reakcji wapienia z zanieczyszczeniami powietrza powstałymi w procesach spalania (Grossi i in. 2003; Urosevic i in. 2012). Pyły, które są używane do produkcji betonu należy hydrofobizować, ponieważ dodatek surowych drobnodispersyjnych wapieni zwiększa wodoodporność (Łukowski 2003). Biorąc pod uwagę ciągle wzrastające zapotrzebowanie na surowiec wapienny istotne jest, aby stosować go w takiej formie, która gwarantuje jego najwyższą jakość oraz jest odporna na negatywne działanie czynników agresywnych.

Wiele prac poświęcono sposobom zabezpieczania materiałów przed wilgocią, w tym szczególną pozycję zajmują materiały wapienne. Najogólniej proces hydrofobizacji sprowadza się do dodawania – bądź na etapie produkcji, bądź na powierzchnię gotowego produktu – domieszek/warstw, które wypełniając strukturę porowatą czynią ją niedostępną dla wilgoci. Najczęściej oferowane preparaty zalecane do hydrofobizacji powierzchniowej podłoży mineralnych to preparaty, których bazą są żywice poliakrylowe, różnego rodzaju związki krzemorganiczne, żywice epoksydowe, substancje polimerowo-woskowe, substancje bitumiczne, wodne dyspersje kauczuków silikonowych. Skuteczność wymienionych powyżej środków do hydrofobizacji podłoży mineralnych znajduje potwierdzenie w wielu pracach badawczych (Bauchemie 2014; Ecofair 2014; Köster 2014; Ecosil 2014; Czarnecki i in. 1996; Domasłowski i in. 1998; Pichniarczyk 2000; Małolepszy i in. 2000; Łukowski 2003; Łukowski 2005; Rokiel 2006; Czarnecki 2010). Sam proces hydrofobizacji powierzchni płaskich jest dobrze poznany, tak jak i dobrze są przebadane właściwości zmodyfikowanych materiałów, czego nie można powiedzieć w przypadku materiałów drobnodispersyjnych. Jeszcze mniej prac poświęconych jest badaniom wpływu czynników agresywnych na tego typu materiały (Kozak 2010; Nita i in. 2013). Problematyka taka w świetle coraz szerszego wykorzystywania materiałów drobnodispersyjnych oraz istnieje

jących w środowisku zanieczyszczeń stwarza nowe pole badań. Ciekawym materiałem badawczym z tej dziedziny są drobnodispersyjne wapienie ze względu na ich szerokie wykorzystywanie w gospodarce. Poprawienie jakości tego materiału, a dalej poznanie właściwości materiału zmodyfikowanego może przyczynić się do lepszego wykorzystania surowca wapiennego. Zagadnienie to staje się jeszcze istotniejsze jeśli weźmie się pod uwagę, że złoża wapieni na znacznych obszarach nie są dostępne dla eksploatacji ze względów technicznych, jak i z uwagi na wymagania ochrony środowiska (Ney 2000). Wyrobiska poeksploatacyjne nie tylko szpecą krajobraz, ale również wprowadzają szkodliwe zmiany w ekosystemie danego terenu.

1. Wpływ czynników atmosferycznych na trwałość wapieni

Materiały narażone na działanie czynników atmosferycznych zmieniają swoje właściwości fizyczne oraz mechaniczne. Głównym czynnikiem odpowiedzialnym za ten stan jest woda gruntowa i opadowa, a zawarte w niej zanieczyszczenia, którymi są substancje o charakterze kwaśnym, zasadowym oraz sole przyspieszają proces niszczenia. Roztwory wypełniając strukturę porowatą zmieniają przewodność cieplną materiału, mają wpływ na temperaturę zamarzania oraz stwarzają dobre warunki dla rozwoju mikroorganizmów (Pogorzelski 2001; Suchorab i in. 2008; Hoła i in. 2009). Woda wraz z obecnym w atmosferze tlenkiem węgla IV reaguje z wapieniem i tworzy rozpuszczalny wodorowęglan IV wapnia, który jest wymywany z materiału. To powoduje gwałtowne pogorszenie właściwości fizykomechanicznych materiałów budowlanych. Tlenki siarki rozpuszczone w wodzie tworzą roztwory kwasów, które reagują z wapieniem tworząc gips. Proces ten zwiększa porowatość wapieni i obniża jego wytrzymałość na skutek powstawania naprężeń związanych ze zmianami objętości jednostkowej poszczególnych związków. W atmosferze występują także kwaśne zanieczyszczenia organiczne w postaci kwasów: metanowego i etanowego oraz ich soli. Te drugie w ostatnim czasie stosuje się jako środki odładzające na lotniskach (Nita i in. 2013). Źródłem tych zanieczyszczeń są również spaliny samochodowe, spalana biomasa oraz zakłady przetwarzania żywności. Kwas etanowy może pojawiać się w powietrzu także w wyniku rozkładu lotnych związków organicznych z drewna pokrytego lakierem, z farb, dywanów, środków czyszczących (Tétreault i in. 1997). Jest on także wytwarzany przez drzewa oraz mikroorganizmy (Gibson i in. 2010). Chociaż kwas etanowy jest słabym kwasem to jednak jest mocniejszy od kwasu węglowego, czyli wypiera go z jego soli, również z węglanu IV wapnia (Grzywacz 2006). W konsekwencji tej reakcji zwiększa się porowatość wapieni. Dodatkowo kwas etanowy stanowi również czynnik agresywny dla substancji żywiczych, którymi pokrywa się elementy wapienne (Czarnecki 2010).

Jednym z zanieczyszczeń atmosfery o charakterze zasadowym jest amoniak. Jego podstawowym źródłem są: rolnictwo, odpady przemysłowe oraz materiały wybuchowe. Czysta zasada amonowa nie szkodzi zaprawom cementowym i betonowi. Wapienie jako skały

zasadowe są także odporne na jej działanie. Natomiast tworzące się w środowisku sole amonu mogą być bardziej lub mniej agresywne w stosunku do betonu. Chlorek i siarczan amonu powodują korozję betonu. Natomiast węglan amonu nie jest szkodliwy (Biczók 1972). Wręcz można go dodawać do skały wapiennej w celu jej oczyszczenia z gipsu. Jego zadaniem jest przekształcenie gipsu w mniej rozpuszczalny kalcyt:



Jednakże wydzielający się również w tej reakcji siarczan VI amonu, który jest dobrze rozpuszczalną solą, może powodować szybsze wietrzenie wapienia.

Materiały budowlane są również narażone na zniszczenie pod wpływem działania czynników o charakterze obojętnym, jak występujące w przyrodzie siarczany, chlorki i azotany. Chlorek sodu, azotan V sodu oraz siarczan VI sodu są szczególnie źle postrzegane w tej grupie (Benavente i in. 2006). Bardzo podatne na to zniszczenie są materiały mające dużą porowatość otwartą oraz małe rozmiary porów, czyli zaprawy i materiały drobnodispersyjne. Chłoną one większą ilość rozpuszczalnych soli aniżeli materiały budowlane w kawałku (Lopez-Arce i in. 2008).

Proces hydrofobizacji – chroniąc wewnętrzną strukturę materiałów porowatych przed dostępem wilgoci – powoduje ograniczenie wpływu czynników chemicznych rozpuszczalnych w wodzie na trwałość materiału.

2. Badanie wpływu czynników agresywnych

Drobnodispersyjne materiały wapienne surowe (mączka wapienna i piasek wapienny) oraz hydrofobizowane traktowano wybranymi czynnikami agresywnymi, a następnie określano zmianę ich właściwości wodoodpornych na podstawie wyników pomiarów wilgotności i ściśliwości. Wilgotność określono dla materiałów wyjściowych, surowych i modyfikowanych (hydrofobizowanych), przed poddaniem ich jakimkolwiek przemianom (zmiana wilgotności, procesy korodowania) (W_0). Następnie materiały wyjściowe zostały poddane procesowi wilgotnego składowania i określono ponownie ich wilgotność (W_1). Badaniom poddano również materiały, które uprzednio traktowano czynnikami agresywnymi (skorodowane) i określono ich wilgotność (W_{2_SX}).

Zmiana wilgotności jest oczywistym sposobem umożliwiającym ocenę stopnia zniszczenia hydrofobowej warstwy ochronnej na materiałach. We wcześniejszych badaniach (Vogt 2013) wykazano, że ściśliwość jest również użytecznym parametrem umożliwiającym ilościowe określenie stopnia hydrofobizacji drobnodispersyjnych materiałów wapiennych. Parametr ten stosowany w oryginalnych technikach podczas badania materiałów drobnodispersyjnych (Carr 1965; Handbook Index Tables 1965; Tablets i Capsules 2005), oparty na bezpośrednim pomiarze gęstości nasypowej swobodnej i upakowanej, może być obliczany ze wzoru:

$$C = \frac{P-A}{P} \cdot 100\%$$

- ↵ C – współczynnik ściśliwości,
 A – gęstość nasypowa swobodna,
 P – gęstość nasypowa upakowana.

2.1. Badane materiały

Badaniom poddano drobnodispersyjne wapienie surowe i hydrofobowe. Materiały surowe wyprodukowano w procesie mielenia w Kopalni Wapienia Czatkowice. Rozmiar ziaren mączki wapiennej jest mniejszy od 80 µm, a piasku wapiennego mieści się w zakresie od 100 do 400 µm. Właściwości chemiczne mączki wapiennej z Czatkowice zostały przedstawione w tabeli 1. Według producenta piasek wapienny charakteryzuje się takim samym składem jak mączka wapienna.

Tabela 1. Skład chemiczny mączki wapiennej z Kopalni Wapienia Czatkowice – dane producenta

Table 1. Chemical composition of limestone meal from Limestone Mine Czatkowice – manufacturer's data

Składnik	CaCO ₃	SiO ₂ + NR	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Metale ciężkie
(% w/w)	96,00	1,50	1,50	0,11	0,08	0,023	0,037	Śladowe ilości

2.2. Hydrofobizacja

Badane materiały hydrofobowe otrzymano przez modyfikację surowych drobnodispersyjnych wapieni za pomocą przemysłowych modyfikatorów: kwasu stearynowego oraz związków stosowanych przemysłowo 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 „Bitumenovoranchstrich” (KÖESTER Polska Sp. z o.o.; Kraków). Pierwsza metoda hydrofobizacji drobnodispersyjnych wapieni polegała na przeciwprądowym przepływie materiału stałego i par kwasu stearynowego (Vogt i in. 2007), a materiał po procesie hydrofobizacji zawierał 0,18% modyfikatora. Pozostałe modyfikacje prowadzono mieszając w odpowiednich warunkach i proporcjach materiały wapienne z modyfikatorem. Dokładne opisy prowadzenia procesów hydrofobizacji znajdują się we wcześniejszych pracach autorów (Buczek i in. 2006; Vogt 2008, 2011; Vogt i in. 2009; Buczek i in. 2013). Wszystkie modyfikowane materiały charakteryzują się dobrymi właściwościami wodoodpornymi, co stwierdzono na podstawie wyników uzyskanych w doświadczeniu nazywanym próbą pływania po powierzchni wody. Polega ona na porównaniu zachowania się niewielkiej ilości materiału wapiennego na

powierzchni wody z zachowaniem się takiej samej warstwy przemysłowej, hydrofobowej mączki wapiennej pochodzącej z kamieniołomu wapieni i margli cementowni w Małogoszczu (Kopalnia Wapienia Małogoszcz) (Vogt i in. 2010, 2014). Większość materiałów po modyfikacji uzyskała właściwości hydrofobowe lepsze lub na poziomie właściwości mączki z Małogoszczu. Oznaczono również kąt zwilżania wodą warstwy sprasowanego drobnodispersyjnego materiału wapiennego (Vogt i in. 2014). Pomiar kąta zwilżania dla wapiennego piasku surowego nie był możliwy ze względu na dużą szybkość wchłaniania kropli w głąb materiału. W tabeli 2 zebrano wartości otrzymanych kątów zwilżania

Tabela 2. Kąty zwilżania wody na badanych materiałach wapiennych

Table 2. Water contact angles on studied lime materials

Domieszka Materiał	Brak	Kwas stearynowy	SARSIL® H-15	Bitumenovoranstich
	Kąt zwilżania st.			
Mączka Czatkowice	33,7	125,5	101,6	105,8
Piasek Czatkowice	–	112,4	104,1	120,9
Mączka Małogoszcz	–	76,5	–	–

2.3. Materiał wyjściowy surowy i modyfikowany

Na rysunku 1 przedstawiono fotografie piasku wapiennego i mączki wapiennej surowej i próbek modyfikowanych.



Rys. 1. Fotografie piasku i mączki surowej i próbek modyfikowanych

Fig. 1. Photos of raw and modified sand and meal samples

Można zauważyć, że materiał po procesie hydrofobizacji – zwłaszcza mączka – charakteryzuje się dużo mniejszą kohezijnością niż materiał surowy.

Dla wszystkich materiałów wyjściowych oznaczono wilgotność (W_0). Otrzymane wyniki zebrano w tabeli 3. Badane materiały poddano również pomiarom wilgotności po procesie wilgotnego składowania (W_1) (PN-G-11020 1994). Do badań użyto próbek o masie 8 g. Materiał badawczy został wysuszony do stałej masy, a następnie poddany wilgotnemu składowaniu. Wilgotne składowanie odbywało się w warunkach wilgotności względnej otoczenia równej 93%. Próbki surowe nawilżano przez 7 dni, a modyfikowane (hydrofobizowane) przez 21 dni. W tabeli 3 zebrano otrzymane wartości wilgotności.

Tabela 3. Wilgotność wyjściowych materiałów wapiennych przed (W_0) i po (W_1) wilgotnym składowaniu oraz zmiany wilgotności

Table 3. Wettability of initial lime materials before (W_0) and after (W_1) wet storage and wettability changes

	Materiał	Wilgotność W_0 [%]	Wilgotność W_1 [%]	Zmiana wilgotności ($W_1 - W_0$) [%]
Kopalnia Wapienia Czatkowice	piasek surowy	0,052	0,162	0,110
	mączka surowa	0,036	1,077	1,041
	piasek A	0,027	0,046	0,019
	mączka A	0,007	0,044	0,037
	piasek B	0,013	0,038	0,025
	mączka B	0,009	0,120	0,111
	piasek C	0,019	0,020	0,001
	mączka C	0,004	0,026	0,022
Kopalnia Wapienia Małogoszcz	mączka D	0,010	0,565	0,555

A – próbki z Kopalni Wapienia Czatkowice hydrofobizowane preparatem „Bitumenovoranstich”

B – próbki z Kopalni Wapienia Czatkowice hydrofobizowane preparatem SARSIL® H-15

C – próbki z Kopalni Wapienia Czatkowice hydrofobizowane kwasem stearynowym

D – próbki z Kopalni Wapienia Małogoszcz hydrofobizowane kwasem stearynowym

Największą wilgotnością charakteryzują się próbki surowe. Niezależnie od użytego modyfikatora piasek wapienny wykazuje zawsze wyższą wartość wilgotności niż mączka. Wzrost wilgotności po wilgotnym składowaniu dla żadnej z modyfikowanych próbek nie przekracza 1%, co świadczy o dobrych właściwościach hydrofobowych badanych materiałów (PN-G-11020 1994).

Gęstość nasypową swobodną oznaczano za pomocą cylindra miarowego. Podczas pomiaru gęstości nasypowej upakowanej masę dobnodispersyjnego wapienia umieszczano w cylindrze, a następnie zagęszczano poprzez uderzanie dnem cylindra o twarde podłoże, przez 180 s (PN-EN ISO 3953 2011). W tabeli 4 zebrano wyniki badań.

Tabela 4. Ściśliwość wyjściowych materiałów wapiennych

Table 4. Compressibility of initial lime materials

	Materiał	Ściśliwość materiałów wyjściowych [%]
Kopalnia Wapienia Czatkowice	mączka surowa	44,1
	piasek surowy	22,2
	mączka A	23,0
	piasek A	4,9
	mączka B	28,5
	piasek B	14,4
Kopalnia Wapienia Małogoszcz	mączka C	40,1
	piasek C	16,8
Kopalnia Wapienia Małogoszcz	mączka D	40,0

Materiały surowe charakteryzują się większym współczynnikiem ściśliwości niż materiały hydrofobowe. Proces modyfikacji powierzchni wpływa na zmniejszenie współczynnika ściśliwości.

2.4. Badanie materiałów narażonych na działanie agresywnego środowiska (materiał skorodowany)

Wpływ środowisk agresywnych na materiały badano wyłącznie na próbkach piasku wapiennego. W przypadku mączki uzyskiwano zbyt duże rozbieżności wyników, najprawdopodobniej spowodowane wysoką jej reaktywnością, związaną z małym rozmiarem ziaren. Z tego powodu we właściwych eksperymentach nie stosowano tego materiału.

2.4.1. Środowisko kwasowe

Piasek wapienny poddano działaniu 2,5-procentowego roztworu kwasu etanowego. Użyte stężenie przyjęto poniżej przedziału 3–5-procentowego stężenia, które powoduje destrukcję betonu (Biczók 1972). Do badań użyto próbek o masie 10 g. Materiał suszono do stałej masy, a następnie zalewano roztworem kwasu etanowego, w ilości 0,5 ml roztworu na 1 g próbki. Materiał kontaktowano z roztworem kwasu przez 24 godziny. Po tym czasie materiał stały odsączano od nadmiaru roztworu. Na powierzchni odsączonych materiałów zauważono wytrącone kryształki kwasu etanowego.

Badane materiały przemyto wodą. Wartość pH ostatniej porcji przesączu wynosiła 7. Przemyte próbki suszono do stałej masy, a następnie poddano wilgotnemu składowaniu (PN-G-11020 1994). Po procesie składowania oznaczono wilgotność materiałów, a otrzymane wyniki (W_{2_SK}) zebrano w tabeli 5. Dla porównania w tabeli tej umieszczono również wartości wilgotności (W_1) dla próbek wyjściowych po wilgotnym składowaniu.

Tabela 5. Wilgotność piasków wapiennych wyjściowych (W_1) i skorodowanych (W_{2_SK}) kwasem etanowym po wilgotnym składowaniu oraz zmiana wilgotności

Table 5. Wettability of initial lime sands (W_1) and corroded ones (W_{2_SK}) by acetic acid after wet storage and wettability changes

	Materiał	Wilgotność W_1 [%]	Wilgotność W_{2_SK} [%]	Zmiana wilgotności ($W_{2_SK} - W_1$) [%]
Kopalnia Wapienia Czatkowice	piasek surowy	0,110	0,088	-0,021
	piasek A	0,046	0,135	0,089
	piasek B	0,038	0,181	0,142
	piasek C	0,020	0,361	0,340

Prawie wszystkie modyfikowane materiały po kontakcie z kwasem etanowym zwiększyły swoją wilgotność w stosunku do wartości otrzymanych dla próbek wyjściowych. Jedynie piasek surowy skorodowany wykazuje mniejszą wilgotność, co jest wynikiem wytrawienia węglanu IV wapnia przez kwas etanowy. Materiał podczas kontaktu z agresywnym środowiskiem znacząco wzbogacił się w substancje, takie jak: kwarc, tlenek żelaza, tlenek glinu, które w mniejszym stopniu adsorbują wodę niż węglan IV wapnia. Otrzymane wyniki wskazują na wystąpienie reakcji kwasu etanowego z warstwami hydrofobowymi, co znajduje potwierdzenie w literaturze (Czarnecki 2010). Jednakże zaobserwowane różnice w wilgotnościach piasku wapiennego surowego i modyfikowanego wskazują, że stopień skorodowania materiału hydrofobowego jest znacząco mniejszy. Najbardziej trwała była powłoka ochronna bitumiczna.

Współczynnik ściśliwości został zmierzony – podobnie jak wilgotność – tylko dla piasków wapiennych. Otrzymane wartości zebrano w tabeli 6.

Tabela 6. Ściśliwość piasków wapiennych wyjściowych i materiałów skorodowanych kwasem etanowym

Table 6. Compressibility of initial lime sands and corroded ones by acetic acid

	Materiał	Ściśliwość materiałów wyjściowych [%]	Ściśliwość materiałów skorodowanych [%]
Kopalnia Wapienia Czatkowice	piasek surowy	22,2	20,7
	piasek A	4,9	2,5
	piasek B	14,4	10,6
	piasek C	16,8	17,4

W większości przypadków próbki skorodowane wykazują mniejszą ściśliwość niż wyjściowe, jednakże zmiany są niewielkie.

2.4.2. Środowisko zasadowe

Próbki materiałów wapiennych przygotowano jak podczas badania wpływu środowiska kwasowego z tą różnicą, że kontaktowano je z 5% roztworem zasady amonowej. Sole amonu o tym stężeniu powodują destrukcję materiałów budowlanych. W tabeli 7 zebrano wyniki oznaczeń wilgotności materiałów wyjściowych W_1 oraz po wilgotnym składowaniu W_{2_SZ} .

Tabela 7. Wilgotność piasków wapiennych wyjściowych (W_1) i skorodowanych (W_{2_SZ}) zasadą amonową oraz zmiana wilgotności

Table 7. Wettability of initial lime sands (W_1) and corroded ones (W_{2_SZ}) by ammonia hydroxide and wettability changes

	Materiał	Wilgotność, W_1 [%]	Wilgotność, W_{2_SZ} [%]	Zmiana wilgotności ($W_{2_SZ} - W_1$) [%]
Kopalnia Wapienia Czatkowice	piasek surowy	0,110	0,238	0,129
	piasek A	0,046	0,168	0,122
	piasek B	0,038	0,031	-0,007
	piasek C	0,020	0,108	0,088

Nie dla wszystkich próbek zauważono pogorszenie właściwości hydrofobowych po kontakcie z zasadą amonową. Piasek wapienny modyfikowany żywicą metylosilikonową (preparat SARSIL® H-15) wykazuje wilgotność mniejszą niż materiał wyjściowy. Można przypuszczać, że jon NH_4^+ zastąpił niektóre grupy metylowe obecne w żywicy, co poprawiło właściwości hydrofobowe piasku wapiennego (Biczók 1972). Pozostałe próbki skorodowane wykazały wzrost wilgotności, ale i tak ich nasiąkliwość jest nadal mniejsza niż dla piasku surowego. Największy przyrost wilgotności uzyskano dla piasku modyfikowanego substancją bitumiczną. Biorąc pod uwagę, że substancje bitumiczne są średnio odporne na działanie amoniaku (Stefańczyk 2005) takiego wyniku można się było spodziewać.

Zmiany współczynnika ściśliwości próbek poddanych działaniu zasady amonowej zebrano w tabeli 8.

Tabela 8. Ściśliwość piasków wapiennych wyjściowych i skorodowanych zasadą amonową

Table 8. Compressibility of initial lime sands and corroded ones by ammonia hydroxide

	Materiał	Ściśliwość materiałów wyjściowych [%]	Ściśliwość materiałów skorodowanych [%]
Kopalnia Wapienia Czatkowice	piasek surowy	22,2	22,1
	piasek stearyna	16,8	18,2
	piasek sarsil	14,4	13,0
	piasek bitumin	4,9	2,2

Ścisłość piasków wapiennych po kontakcie z wodą amoniakalną praktycznie nie uległa zmianie. Największą zmianę tego parametru można zaobserwować, podobnie jak to miało miejsce przy pomiarach wilgotności, dla piasku modyfikowanego substancją bitumiczną.

2.4.3. Środowisko obojętne – roztwór soli

Badania, które miały określić wpływ roztworów soli na właściwości hydrofobowe drobnodispersyjnych wapieni zostały przeprowadzone za pomocą siarczanu VI sodu o stężeniu 5%. Siarczan VI sodu o takim stężeniu był wykorzystywany podczas badania odporności korozyjnej cegieł ceramicznych (Domasłowski i in. 1998).

W tabeli 9 zebrano wartości wilgotności próbek wyjściowych (W_1) oraz wartości wilgotności (W_{2_SS}) próbek, które zostały poddane działaniu siarczanu VI sodu.

Tabela 9. Wilgotność próbek piasków wapiennych wyjściowych (W_1) i skorodowanych (W_{2_SS}) roztworem siarczanu VI sodu po wilgotnym składowaniu oraz zmiana wilgotności

Table 9. Wettability of initial lime sands (W_1) and corroded ones (W_{2_SS}) by sodium sulphate after wet storage and wettability changes

	Materiał	Wilgotność, W_1 [%]	Wilgotność, W_{2_SS} [%]	Zmiana wilgotności ($W_{2_SS} - W_1$) [%]
Kopalnia Wapienia Czatkowice	piasek surowy	0,110	0,168	0,058
	piasek A	0,046	0,188	0,142
	piasek B	0,038	1,643	1,605
	piasek C	0,020	0,238	0,218

Największą zmianą wilgotności charakteryzuje się próbka piasku modyfikowanego żywicą metylosilikonową. Tak wysoka wilgotność tego materiału wydaje się być błędem pomiarowym. Jednakże zaobserwowano, że na powierzchni materiału w trakcie nawilżania tworzą się kropelki wody, które nie wsiąkają w głąb próbki. Woda w takiej postaci zwiększa drastycznie masę próbki. Tylko w przypadku tego jednego materiału wystąpiło takie zjawisko. W reakcji żywicy metylosilikonowej i siarczanu VI sodu mógł powstać metylosilikonian sodu, który charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami hydrofobowymi. W pracy (Nita i in. 2013) stosowano metylosilikonian sodu do zabezpieczania betonowej płyty uzyskując dobre wyniki. Piasek wapienny modyfikowany bituminem zwiększył swoją wilgotność, choć według pracy (Biczók 1972) bituminy są odporne na działanie siarczanu VI sodu.

W tabeli 10 zebrano wyniki pomiaru ścisłości próbek korodowanych siarczanem VI sodu.

Podobnie jak w przypadku korozji kwasowej i zasadowej współczynnik ścisłości dla wszystkich próbek zmienił się nieznacznie.

Tabela 10. Ściśliwość piasków wapiennych wyjściowych i skorodowanych siarczanem VI sodu

Table 10. Compressibility of initial lime sands and corroded ones by sodium sulphate

	Materiał	Ściśliwość materiałów wyjściowych [%]	Ściśliwość materiałów skorodowanych [%]
Kopalnia Wapienia Czatkowice	piasek surowy	22,2	22,4
	piasek A	4,9	1,9
	piasek B	14,4	11,6
	piasek C	16,8	16,2

Wnioski

W pracy przeprowadzono badania wpływu trzech czynników chemicznych, występujących jako zanieczyszczenia w środowisku, na właściwości hydrofobowe drobnodispersyjnych wapieni. Wpływ ten oceniano badając zmiany wilgotności materiałów skorodowanych w stosunku do wilgotności materiałów wyjściowych podczas wilgotnego składowania oraz na podstawie oznaczonych wartości ściśliwości (Vogt 2013). Wilgotność uzyskana po procesie wilgotnego składowania dla próbek wyjściowych (W_1) stanowiła kryterium odniesienia dla wilgotności uzyskanej dla materiałów skorodowanych (W_{2_SX}).

Niewielkie zmiany współczynników ściśliwości uzyskane dla materiałów skorodowanych – w porównaniu do różnicy tego parametru oznaczonego dla materiałów wyjściowych surowych i zmodyfikowanych (hydrofobizowanych) – mogą świadczyć o małym stopniu zniszczenia warstwy hydrofobowej przez czynniki agresywne. Materiały skorodowane charakteryzują się podobną kohezynnością jak materiały wyjściowe modyfikowane. Jednakże nie można na podstawie zmian ściśliwości oceniać stopnia utraty właściwości hydrofobowych.

Większość modyfikowanych drobnodispersyjnych wapieni po procesie korodowania uzyskiwała gorsze właściwości wodoodporne niż materiały wyjściowe, ale w dalszym ciągu charakteryzowała się wyższym stopniem hydrofobowości niż skorodowane materiały surowe. Materiał modyfikowany żywicą metylosilikonową po kontakcie z zasadą amonową uzyskał lepsze właściwości hydrofobowe niż materiał wyjściowy, co zaobserwowano także podczas badań prowadzonych na materiałach budowlanych (Biczók 1972). Efekt polepszenia właściwości hydrofobowych w przypadku tego materiału zauważono również po jego kontakcie z roztworem siarczanu VI sodu. Widoczne krople wody na powierzchni materiału wskazuje na duży kąt zwilżania. Podczas badań korozji chlorkowej również zauważono, że oddziaływania pomiędzy materiałem i środkiem hydrofobizującym powodują, iż sole żywicy metylosilikonowej znacząco poprawiły właściwości hydrofobowe betonu (Medeiros i in. 2012).

Wszystkie próbki hydrofobizowane wykazują zmianę właściwości wodoodpornych w wyniku działania zastosowanych czynników agresywnych. Jednakże trudno jest jednoznacznie interpretować przyczyny obserwowanych efektów, gdyż procesy zachodzące podczas tych oddziaływań są różnego rodzaju. Oprócz niszczenia warstwy hydrofobowej zauważono reakcje pomiędzy materiałem wapiennym a czynnikami agresywnymi, jak np. w obecności kwasu etanowego. Zauważono również, że niektóre efekty mogą być wynikiem reakcji modyfikatora z czynnikiem agresywnym.

Nie udało się uzyskać wiarygodnych wyników dla mączki wapiennej, co najprawdopodobniej spowodowane jest jej większą reaktywnością wynikającą ze stopnia rozdrobnienia. Przeprowadzone badania miały charakter wstępny.

Praca finansowana z badań statutowych AGH Akademia Górniczo-Hutnicza (Projekt No. 11.11.210.244)

LITERATURA

- Bauchemie, <http://www.mcbauchemie.pl/technologie/hydrofobizacja-powierzchni-mineralnych.html>, maj 2014.
- Benavente i in. 2006 – Benavente, D., Garcia del Curab, M.A., Garcia-Guinead, J., Sanchez-Morald, S. i Ordonez, S., 2006. Role of pore structure in salt crystallization in unsaturated porous stone. *Journal of Crystal Growth* 260, s. 532–544.
- Biczók, I. 1972. *Concrete corrosion and concrete protection*. Budapest, Haus of The Hungarian Academy Kiadoë.
- Buczek, B. i Vogt, E. 2006. Hydrofobizacja pyłu wapiennego dla potrzeb górnictwa węglowego. *Ecological Chemistry and Engineering* 13/S4, s. 391–398.
- Buczek, B. i Vogt, E. 2013. *Zastosowanie modyfikatora silikonowego do hydrofobizacji pyłu wapiennego*. PL.396668.
- Carr, R. 1965. Classifying Flow Properties of Solids. *Chem. Eng.* 72, 3, s. 68–72.
- Cashdollar, M. i Sapko, J. 2006. Explosion hazards of coal dust in the presence of methane in Handbook for methane control in mining. *DHHS (NIOSH) Publication* 127, chapter 12.
- Ciesielczyk i in. 2006 – Ciesielczyk, F., Krysztafkiewicz, A. i Jesionowski, T. 2006. Sedimentation and wettability of synthetic magnesium silicates. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 40, s. 255–263.
- Czarnecki i in. 1996 – Czarnecki, L., Broniewski, T. i Henning, O. 1996. *Chemia w budownictwie*. Warszawa, Arkady.
- Czarnecki L., 2010. Polymer concretes. *Cement Wapno Beton* 15, 2, s. 63–85.
- Domasłowski i in. 1998 – Domasłowski, W., Kęsy-Lewandowska, M. i Łukaszewicz, J.W. 1998. *Badania nad konserwacją murów*. Toruń, Uniw. M. Kopernika.
- Domka i in. 2003 – Domka, L., Wąsicki, A. i Kozak, M. 2003. The microstructure and mechanical properties of new HDPE-chalk composites. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 37, s. 141–147.
- Ecofair, <http://ecofair.pl/wlasciwosci/srodki-hydrofobowe.html>, maj 2014.
- Ecosil, Specifications, EPRO Services, Waterproofing Systems, <http://www.eproserv.com/pb/pdf/ec.pdf>, maj 2014.
- Eskin, D. i Voropayev, S. 2001. Engineering estimation of opposed jet milling efficiency. *Minerals Engineering* 14, 10, s. 1161–1175.
- Frances i in. 2001 – Frances, C., Le Bolay, N., Belaroui, K. i Pons, M.N. 2001. Particle morphology of ground gibbsite in different grinding environments. *International Journal of Mineral Processing* 61, s. 41–56.

- Getty Conservation Institute. 2006. The hieroglyphics of copán, Honduras, Study results and conservation proposals, a project report, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/copan_english, maj 2014.
- Gibson, L.T. i Watt, C.M. 2010. Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments. *Corrosion Science* 52, 1, s. 172–178.
- Grossi i in. 2003 – Grossi, C.M., Esbert, R.M., Diaz-Pache, F. i Alonso, F.J. 2003. Soiling of building stones in urban environments. *Building and Environment* 38, s. 147–159.
- Grzeszczyk, S. i Podkowa, P. 2010. Wpływ mączki wapiennej na właściwości samozagęszczających się betonów. *Cement Wapno Beton* 15, 6, s. 340–347.
- Grzywacz, C.M. 2006. *Monitoring for gaseous pollutants in museum environments*. Getty Center Drive, Los Angeles.
- Handbook Index Tables. Handbook of powder characteristics tester. Hosokawa Micron Corporation. Reprinted from Carr R., 1965 *Chem. Eng.* 18, 166–167, with approval of Mr. R. Carr and the copyright owner McGraw-Hill Incorporated, New York, 10036, U.S.A.
- Hoła, J. i Matkowski, Z. 2009. Wybrane problemy dotyczące zabezpieczeń przeciwwilgociowych ścian w istniejących obiektach murowanych, Awarie budowlane. *XXIV Konferencja Naukowo-Techniczna, Szczecin-Międzyzdroje*, s. 73–92
- Hu i in. 2009 – Hu, Z., Zen, X., Gong, J. i Deng, Y. 2009. Water resistance improvement of paper by super hydrophobic modification with microsized CaCO₃ and fatty acid coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 351, 1–3, s. 65–70.
- Kozak, A. 2010. Wpływ naturalnego i przyspieszonego starzenia na właściwości ochronne powłok zabezpieczających beton przed karbonatyzacją. *Ochrona przed Korozją* 1, s. 14–17.
- Köster, Technical guideline, http://www.koester.pl/?p=102&c=pl_pl, maj 2014.
- Krysztafkiewicz, A. i Jesionowski, T. 2003. Układy hybrydowe krzemionka-barwnik organiczny: otrzymanie i zastosowanie. *Przemysł Chemiczny* 82/8–9, s. 844–846.
- Lopez-Arce i in. 2008 – Lopez-Arce, P., Doehne, E., Greenshields, J., Benavente, D. i Young, D. 2008. Treatment of rising damp and salt decay: The historic masonry buildings of Adelaide, South Australia. *Materials and Structures* 42, 6, s. 827–848.
- Łukowski, P. 2003. Domieszki do zapraw i betonów. *Polski Cement*.
- Łukowski, P. 2005. Adhesion of polymer-cement concretes to the substrate. *Cement Wapno Beton* 10, 3, s. 142–147.
- Malicka-Soczka i in. 2010 – Malicka-Soczka, A., Domka, L. i Kozak, A. 2010. Kaolin modified with silane compounds as a filler used in rubber industry. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 44, s. 151–156.
- Małolepszy i in. 2000 – Małolepszy, J., Deja, J., Brylicki, W. i Gawlicki, M. 2000. *Technologia betonu: metody badań*. AGH, Kraków, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne.
- Man, C.K. i Teacoach, K.A., 2009. How does limestone rock dust prevent coal dust explosions in coal mines? *Mining Engineering* 61, 9, s. 69–73.
- Materials and Structures*, 2008, 42 (6), 827–848.
- Medeiros i in. 2012 – Medeiros, M.H.F., Castro-Borges, P., Aleixo, D.M., Quarcioni, V.A., Marcondes, C.G.N. i Helene, P. 2012. Reducing water and chloride penetration through silicate treatments for concrete as a mean to control corrosion kinetics. *International Journal of Electrochemical Science* 7, s. 9682–9696.
- Ney, R. 2000. *Surowce skalne: surowce węglanowe*. Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków.
- Nita i in. 2012 – Nita, P., Wesołowski, M., Poświata, A. i Kowalska, D. 2013. *Projektowe, wykonawcze i utrzymaniowe. Problemy współczesnych nawierzchni na lotniskach*. 32, s. 159–177, Prace Naukowe Instytutu Technicznego Wojsk Lotniczych, Warszawa, Wyd. Inst. Tech. Wojsk Lotniczych.
- Pichniarczyk, P. 2000. *Hydrofobizacja lekkich poryzowanych zaczynów z gipsu syntetycznego otrzymanego w procesie odsiarczania spalin*. Praca doktorska. AGH, Kraków.
- PN-EN ISO 3953, 1011. Proszki metaliczne, Oznaczanie gęstości nasypowej z usadem.
- PN-G-11020, 1994. Pył kamienny przeciwwybuchowy.
- Pogorzelski, J.A. 2001. Stan wilgotnościowy przegród budowlanych. *Materiały Budowlane* 4, s. 63–66, 88.
- Przesmycka, E. i Kwiatkowski, B. 2002. Stan zachowania i problemy konserwacji obiektów zabytkowych z kamienia wapiennego. *Przegląd Budowlany* 73, 3, s. 11–15.

- Rokiel, M. 2006. Poradnik. *Hydroizolacje w budownictwie. Wybrane zagadnienia w praktyce*. Warszawa, Dom Wydawniczy Medium.
- Stanisławska, A. i Werner, A. 2006. Wpływ dodatku polialkoholu winylu na wybrane właściwości drukowe papierów powlekanych. *Przemysł Chemiczny* 85/8–9, 1318–1320.
- Stefańczyk, B. 2005. *Budownictwo ogólne*. t. 1, Warszawa, Arkady.
- Stowarzyszenie Przemysłu Wapienniczego, <http://www.wapnoinfo.pl/>, maj 2014.
- Suchorab i in. 2008 – Suchorab, Z., Barnat-Hunek, D. i Sobczuk, H. 2008. Pomiary wilgotności murów z kazymskiej opoki wapiennej przy zastosowaniu metody TDR. *Budownictwo i Architektura* 2, 1, s. 125–140, Lublin, Wydawnictwa Uczelniane.
- Szymanek, A. i Nowak, W. 2007. Mechanically activated limestone. *Chemical and Process Engineering* 28, 1, s. 127–137.
- Tablets & Capsules, 2005. Powder density in solid dosage, M.A. Thomas, Quanta-chrome Corporation.
- Tétrault, J. i Stamatopoulou, E. 1997. Determination of concentrations of acetic acid emitted from wood coatings in enclosures. *Studies in Conservation* 42, 3, s. 141–156.
- Urosevic i in. 2012 – Urosevic, M., Yebra-Rodríguez, A., Sebastián-Pardo, E. i Cardell, C. 2012. Black soiling of an architectural limestone during two-year term exposure to urban air in the city of Granada. *Science of the Total Environment* 414, s. 564–75.
- Vogt, E. 2008. Hydrophobization of fine solids presented on the example of limestone powder. *Polish Journal of Chemical Technology* 10, s. 49–51.
- Vogt, E. 2011. Hydrofobizacja pyłu wapiennego za pomocą par kwasu stearynowego. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 6, s.12–15.
- Vogt, E. 2013. Effects of commercial modifiers on flow properties of hydrophobized limestone powders. *Polish Journal of Environmental Studies* 22, 4, 1213–1218.
- Vogt, E. i Bisztyga, A. 2014. Badanie właściwości hydrofobowych proszków wapiennych modyfikowanych handlowymi modyfikatorami. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 53, 1, s. 42–43.
- Vogt, E. i Buczek, B. 2007. Rola i znaczenie pyłu wapiennego w systemie zabezpieczeń przeciwybuchowych w kopalniach węgla kamiennego. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 23, 3, s. 235–242.
- Vogt, E. i Hołownia, D. 2010. Badanie właściwości hydrofobowych modyfikowanych pyłów wapiennych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 26, 2, s. 41–56.
- Vogt, E. i Opaliński, I. 2009. The comparison of properties of hydrophobized limestone powders produced in different methods. *Chemical Engineering Transactions* 17, s. 1711–1716.

WPLYW WYBRANYCH ZAGROZEŃ ŚRODOWISKOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI HYDROFOBOWE DROBNODYSERSYJNEGO WAPIENIA

Słowa kluczowe

drobnodispersyjny wapień, hydrofobowy, korozja chemiczna, zanieczyszczenia, środowisko

Streszczenie

Przestawiono wyniki badań zmiany hydrofobowych właściwości drobnodispersyjnego wapienia pod wpływem wybranych czynników korozyjnych. Badano dwie frakcje ziarnowe drobnodispersyjnego wapienia, o średnicy ziaren zgodnie z danymi producenta (Kopalnia Wapienia Czatkowice) wynoszącej odpowiednio: dla mączki wapiennej poniżej 80 μm oraz piasku wapiennego z przedziału 100–400 μm . Badano również mączkę wapienną hydrofobizowaną w kamieniołomie wapieni i margli cementowni w Małogoszczy. Badano materiały surowe oraz hydrofobizowane za pomocą kwasu

stearynowego, preparatu silikonowego oraz preparatu bitumicznego. Jako substancji agresywnych (korodotwórczych) użyto roztworów: kwasu etanowego, zasady amonowej, siarczanu VI sodu. Określono wpływ tych substancji na zmianę nasiąkliwości i ściśliwości badanych materiałów. Miarą nasiąkliwości była zmiana wilgotności materiałów podczas procesu wilgotnego składowania. Ściśliwość obliczano na podstawie pomiarów densymetrycznych: gęstości nasypowej swobodnej i upakowanej, oznaczanych za pomocą cylindra miarowego. Niewielkie zmiany wartości współczynników ściśliwości uzyskane dla materiałów skorodowanych w porównaniu do wartości uzyskanych dla materiałów wyjściowych świadczą o podobnych właściwościach kohezyjnych obu rodzajów materiałów. Większość modyfikowanych (hydrofobowych) materiałów po procesie korodowania uzyskała gorsze właściwości wodoodporne niż materiały wyjściowe, ale w dalszym ciągu charakteryzowała się wyższym stopniem hydrofobowości niż skorodowane materiały surowe. Dla mączki wapiennej nie uzyskano powtarzalnych wyników, co najprawdopodobniej spowodowane jest większą reaktywnością tego materiału związaną z małą średnicą ziaren. Przeprowadzone badania miały charakter wstępny.

THE INFLUENCE OF CHOSEN ENVIRONMENTAL HAZARDS ON HYDROPHOBIC PROPERTIES OF FINE DISPERSIONAL LIMESTONE

Keywords

fine dispersional limestone, hydrophobic, chemical corrosion, pollutants, environment

Abstract

The paper concerns the results of researches carried out on the changes of hydrophobic properties of fine dispersional limestone caused by chosen corrode substances. The researches were conducted on two grain fractions of fine dispersional limestone, which grain diameter in accordance with the manufacturer's data (Limestone Mine Czatkowice) equals less than 80 μm for lime meal and 100–400 μm for lime sand accordingly and also on a meal hydrophobized in the limestone and margiel quarry of cement plant in Małogoszcz. Raw materials and hydrophobized ones with the use of stearic acid, silicone preparation and bituminous preparation were tested. The acetic acid, ammonia hydroxide, sodium sulphate were used as aggressive substances. The researches proved the influence of these substances on an absorbability and a compressibility changes of studied materials. The absorbability was measured as changes of the material humidity during the storage in wet conditions. The compressibility was calculated on the base of the results of densimetric measurements such as loose and packed bulk density obtained with the use of measuring cylinder. A small changes in the compressibility coefficient values obtained for corroded materials in the comparison with values obtained for initial materials show that the cohesive properties of both kinds of material are similar. The majority of modified (hydrophobized) materials obtained after corrode process worse waterproof properties than initial materials, but they were still characterised by higher hydrophobization degree than corroded raw materials. No repeatable results were obtained in the case of meal. It was probably caused by a higher reactivity of this material, connected with its little grain diameter. The measurements performed had the preliminary character.