

**Zeszyty Naukowe**Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią  
Polskiej Akademii Nauk

rok 2017, nr 97, s. 57–70

Elżbieta VOGT\*

## **Przeciwybuchowe wodoodporne pyły wapienne do zastosowania w kopalniach węgla kamiennego**

Streszczenie: Wodoodporny pył wapienny używany w kopalniach węgla kamiennego stanowi ważne ogniwo systemu zabezpieczeń przeciwybuchowych. Jest to jeden z najstarszych środków przeciwybuchowych i według ekspertów pozostanie nim jeszcze przez długi czas. Praca stanowi podsumowanie badań nad opracowaniem nowego sposobu otrzymywania pyłu wapiennego wodoodpornego do zastosowania jako pył przeciwybuchowy w kopalni węgla kamiennego. Wytwarzanie hydrofobowego pyłu za pomocą alternatywnej, w stosunku do obecnie używanej metody współmielenia, jest korzystne ze względu na zmiany restrukturyzacyjne w zakładach wydobywczych kamienia wapiennego. Główne badania przeprowadzono na pyłe wapiennym standardowo używanym podczas tradycyjnej metody produkcji pyłu przeciwybuchowego to jest: mączce wapiennej surowej (80 µm) (Kopalnia Wapienia Czatkowice oraz mączce hydrofobowej z kopalni w Małogoszczy i kwasie stearynowym pełniącym rolę modyfikatora. Zastosowano ponadto modyfikatory: preparat silikonowy oraz preparat bitumiczny Bitumenovoranstich. Proces hydrofobizacji prowadzono z użyciem różnych technik: stosując roztwory eterowe kwasu stearynowego, stearynowego, roztwory żywicy metylosilikonowej oraz preparatu bitumicznego. Proces prowadzono również z fazy parowej kwasu stearynowego. Zmodyfikowane pyły wapienne poddano serii badań mających na celu określenie ich właściwości hydrofobowych oraz przepływowych. W zależności od metody hydrofobizacji wykonano: próby „pływania po powierzchni wody” ekstrakcję kwasu stearynowego, wyznaczono kąty zwilżania wody na materiale sprasowanym. Przeprowadzono rozkłady termiczne pyłów. Oznaczono przyrost wilgoci po wilgotnym składowaniu. Przebadano właściwości przepływowe proszków z użyciem aparatu Powder Characteristics Tester. Dokonano oceny przydatności poszczególnych metod hydrofobizacji dla zrealizowania zamierzonego celu pracy.

Słowa kluczowe: wodoodporny, przeciwybuchowy, pył wapienny, proces hydrofobizacji

### **Anti-explosive waterproof limestone dusts to be applying in coal mines**

Abstract: Waterproof lime dust used in coal mines is an important element in the system of protection against explosions. This is one of the oldest methods used to prevent coal dust explosions and, according to an expert's opinion, it will remain so for a long time. The work is a summary of research on the development of a new

---

\* Dr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: vogt@agh.edu.pl

method of producing waterproof limestone dust to use it as an anti-explosive powder in coal mines. The typical method of hydrophobic dust production (milling limestone with stearic acid) is no longer profitable due to the restructuring of the mining industry. The main research was conducted on raw materials traditionally used during the production of anti-explosion powder, namely limestone meal with a grain size diameter equal to 80  $\mu\text{m}$  (Czatkowie Limestone Quarry) and stearic acid as a modifier. Silicone preparation and bituminous preparation (Bitumenovoranch) were used as additional modifiers. The hydrophobization process was conducted with the use of different techniques: from stearic acid ether solution, from stearic acid vapor, from methyl silicone resin or bituminous preparation solutions. A series of research on modified powders to determine hydrophobization and flow properties was conducted. Depending on method of hydrophobization, the test of "floating on water", the extraction of stearic acid was carried out, water contact angles on compacted material were determined, the thermal decomposition of powder was made. The increase in moisture after wet storage was indicated. The flow properties of powders were measured with the use of the Powder Characteristics Tester. The evaluation of the suitability of each hydrophobization methods in achieving the intended purpose was valued.

Keywords: waterproof, anti-explosive, limestone dust

## Wprowadzenie

Wapienny pył wodoodporny używany w kopalniach węgla kamiennego stanowi ważne ogniwo systemu zabezpieczeń przeciwwybuchowych. Jest to jeden z najstarszych środków przeciwwybuchowych i wg ekspertów pozostanie nim jeszcze przez długi czas. Próbowano zastąpić pył innymi środkami jednakże nie doprowadziło to do radykalnych zmian w systemie zabezpieczeń przeciwwybuchowych (Lebecki 1993; Sobala 2004; Skalski 2005; Cybulski, 2005; Man i Teacoach 2009; PN-G-11020; Lebecki i Małachowski 2012).

Wytwarzanie hydrofobowego pyłu wapiennego za pomocą alternatywnej, w stosunku do obecnie używanej metody współmielenia, jest korzystne ze względu na zmiany technologiczne w zakładach wydobywczych kamienia wapiennego. Obecnie proszki wapienne często znajdują bardziej opłacalne finansowo zastosowanie w przemyśle budowlanym oraz jako adsorbent do oczyszczania gazów odlotowych z instalacji przemysłowych (Szymanek i Nowak 2007; Lysek 1997). W tych zastosowaniach nie powinny być one zanieczyszczone stearyną. Zatem nawet okresowe zanieczyszczanie młynów kwasem stearynowym nie jest korzystne. Z tego też powodu istotne jest opracowanie nowych metod wytwarzania pyłu hydrofobowego, aby zabezpieczyć rynek przed ewentualnym problemem zmniejszenia się liczby wytwórców tego materiału.

Opracowanie nowej metody hydrofobizacji pyłu wapiennego pociąga za sobą konieczność przebadania właściwości otrzymanego produktu. Drobnodispersyjny stan skupienia pyłu czyni z niego trudny materiał badawczy. Wiadomo bowiem, że nie wszystkie techniki badawcze stosowane do badania właściwości ciał stałych w dużych kawałkach mogą być wykorzystywane do charakteryzowania ciał stałych drobnodispersyjnych (PN-G-11020; Lazghab i in. 2005; Chander i in. 2007; Podgórski i Sosnowski 2000; Dang i Hupka 2005; Jańczuk i in. 2005; Teixeira i in. 1998; Washburn 1921; Hołownia i in. 2008; Dutkiewicz 1998). Cechy, jakie powinien posiadać pył po modyfikacji, to lotność, zdolność do swobodnego przepływu, brak aglomeracji podczas przechowywania i dystrybucji, długotrwałe utrzymywanie się właściwości hydrofobowych (PN-G-11020; Ganesan i in. 2008).

Najczęściej oferowane przez producentów preparaty zalecane do hydrofobizacji powierzchniowej materiałów mineralnych to preparaty, których bazą są żywice poliakrylowe, różnego rodzaju związki krzemorganiczne mogące powlekać powierzchniowo ciała stałe

lub reagować z materiałami mineralnymi. Inne środki to żywice epoksydowe, substancje polimerowo-woskowe, czy substancje bitumiczne, wodne dyspersje kauczuków silikonowych (Czarnecki i in. 1996; Czarnecki 2010; Domasłowski i in. 1998; Małolepszy i in. 2000; Łukowski 2003, 2005; Pichniarczyk 2000; Rokiel 2006; Kozak 2010; Nita i in. 2013).

Procesy hydrofobizacji materiałów rozdrobnionych są stosowane w takich dziedzinach jak produkcja barwników (Krysztafkiewicz i Jesionowski 2003), napelniaczy do elastomerów czy polimerów lub wypełniaczy do mas powlekających papier (Stanisławska i Werner 2006), wypełniaczy dla przemysłu gumowego (Malicka-Soczka i in. 2010). Farby zawierające drobnodispersyjny węglan wapnia oraz substancje wodoodporne stosuje się do regeneracji zniszczeń powierzchni wapiennych (Urosevic i in. 2012). Pyły używane do produkcji betonu można hydrofobizować, gdyż zmniejsza to wodożądność betonu (Łukowski 2003).

Do znanych i powszechnie stosowanych urządzeń, wykorzystywanych do hydrofobizacji materiałów proszkowych zalicza się urządzenia mielące i mieszające, takie jak różnego rodzaju młyny kulowe czy mieszalniki (Stręg 1971; Pikoń 1978; Domka i in. 1982). Podstawowym problem w tego typu aparatach jest dokładne dozowanie ilości modyfikatora oraz równomierny kontakt jego cząsteczek z ziarnami modyfikowanego proszku. Rozwiązaniu tego problemu sprzyja właściwy dobór środka modyfikującego charakteryzującego się takimi właściwościami, które gwarantują mu łatwy dostęp do hydrofobizowanej powierzchni. Właściwy modyfikator ogranicza również efekty niepożądane, jak zbrzylenie materiału czy oddziaływania elektrostatyczne.

## 1. Badane materiały i metody

### 1.1. Materiał do badań

Badania przeprowadzono na surowcu standardowo otrzymywanych w trakcie podczas tradycyjnej metody (współmielenia) zmierzającej do uzyskania pyłu przeciwybuchowego. Była nim surowa mączka wapienna o rozmiarach ziaren poniżej 80  $\mu\text{m}$  pochodząca z Kopalni Wapienia Czatkowice. Proces przebiega z udziałem kwasu stearynowego pełniącego rolę modyfikatora. Taki dobór surowców miał na celu ograniczenie długotrwałych i kosztownych badań użyteczności otrzymanego produktu w kopalni, w typowych warunkach jego stosowania. Zakres badań rozszerzono o komercyjne modyfikatory stosowane do hydrofobizacji podłoży mineralnych. Są to preparat silikonowy (SARSIL® H-15, produkowany przez Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp z o.o.) (Silikony polskie) oraz preparat bitumiczny (Bitumenovoranstreich produkowane przez firmę KOESTER Polska Sp. z o.o.; Kraków) (Köster). Pierwszy z preparatów – roztwór żywicy metylosilikonowej w rozpuszczalniku organicznym posiada gęstość 0,78  $\text{kg}/\text{m}^3$  i jest stosowany do zabezpieczania materiałów budowlanych. Bitumenovoranstreich to rozpuszczalnikowy bitumiczny preparat gruntujący, o niskiej gęstości 0,88  $\text{kg}/\text{m}^3$  i zawartości substancji stałych wynoszącej 40% masy. Skład chemiczny badanej mączki wapiennej zgodnie z danymi producenta podano w tabeli 1.

Pył scharakteryzowano również pod kątem jego właściwości kohezyjnych (Man i Teacoach 2009; Carr 1965) z użyciem aparatu Powder Characteristics Tester (tester ciał sypkich) firmy Hosokawa Micromeritics, typ PT-E, Ser. No. 901331. Oznaczono jego właściwości

TABELA 1. Skład chemiczny mączki wapiennej z Kopalni Wapienia Czatkowice (Kopalnia Wapienia Czatkowice)

TABLE 1. Chemical composition of limestone meal from the Czatkowice Limestone Mine (Czatkowice Limestone Quarry)

| Składnik | CaCO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> +NR | MgCO <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Metale ciężkie |
|----------|-------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|----------------|
| (% wag.) | 96,00             | 1,50                 | 1,50              | 0,11                           | 0,08                           | 0,023             | 0,037            | śladowo        |

densymetryczne. Otrzymane wartości gęstości wynoszą odpowiednio: nasypowa swobodna  $\rho_n = 1,257 \text{ g/cm}^3$  oraz upakowana  $\rho_{nb} = 1,475 \text{ g/cm}^3$ . Na podstawie otrzymanych gęstości obliczono ściśliwość pyłu ( $C = 50,9\%$ ), oraz rozpraszalność ( $R = 20\%$ ). Otrzymane wartości świadczą o tym, że surowy pył wapienny (mączka) jest materiałem kohezyjnym (Carr 1965).

## 1.2. Techniki hydrofobizacji

Proces hydrofobizacji mączki wapiennej prowadzono z użyciem różnych technik z wykorzystaniem roztworów eterowych kwasu stearynowego, oraz oparów kwasu stearynowego (materiały: (170/1), (180/1), (180/2) – kolejne liczby w nawiasach oznaczają temperaturę prowadzenia procesu [°C] oraz krotność przepuszczania pyłu przez kolumnę hydrofobizacyjną.), roztworów żywicy metylosilikonowej (preparat SARSIL® H-15) a także roztworu preparatu bitumicznego (Bitumenovoranch) (Vogt 2011a; Vogt 2011b; Vogt 2012; Buczek i Vogt 2013).

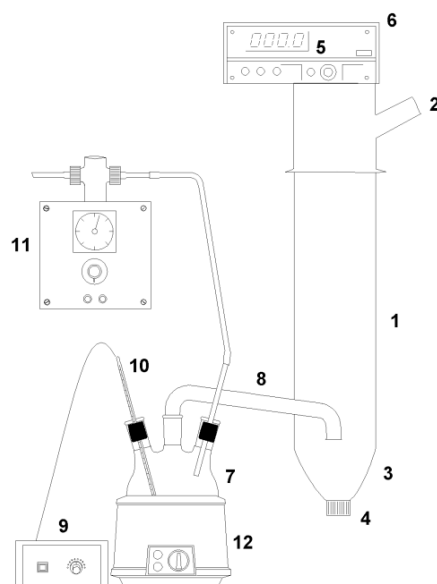
### 1.2.1. Hydrofobizacja z roztworów eterowych

Użyte podczas badań eterowe roztwory kwasu stearynowego przygotowano w stężeniach odpowiadających zawartości tego kwasu w materiale hydrofobowym, podanej w normie (PN-G-11020). Pył modyfikowany powinien zawierać 0,15–0,30% wag. kwasu stearynowego. Proces hydrofobizacji przeprowadzono w laboratoryjnym, obrotowym aparacie wyparnym gdzie pyły wapienne intensywnie mieszano z roztworem eterowym kwasu stearynowego (w eterze etylowym lub naftowym), w temperaturze 40°C. Po odparowaniu rozpuszczalnika zawartość stearyny w pyłe była zgodna z ilością dopuszczalną dla przeciwybuchowego pyłu wapiennego (PN-G-11020).

### 1.2.2. Hydrofobizacja z fazy parowej

Proces hydrofobizacji z fazy parowej kwasu stearynowego przeprowadzono w instalacji własnego projektu (Vogt 2011a; Vogt 2011b). Schemat instalacji laboratoryjnej przedstawiono na rysunku 1. Proces prowadzono w systemie półciągłym (ciągły przepływ par, okresowy odbiór materiału stałego).

Podczas badań przetestowano typowe konstrukcje podajników. Przy małych urządzeniach, jakie można było zastosować w warunkach laboratoryjnych, siły spójności pyłu w wąskim otworze leja zasypowego były większe niż siła ciężkości warstwy pyłu, co powodowało, że pył blokował się podczas podawania. Opracowano więc specjalną konstrukcję podajnika do podawania i rozpraszania pyłu. Określono parametry pracy kolumny: masowe natężenie przepływu proszku oraz objętościowe natężenie przepływu powietrza do trans-



Rys. 1. Schemat aparatury do hydrofobizacji z fazy parowej

1 – kolumna hydrofobizacyjna, 2 – lej zasypowy, 3 – lej wysypowy, 4 – zamknięcie leja wysypowego, 5 – sterowanie, 6 – podajnik, 7 – kocioł, 8 – przewód łączący, 9 – termoregulator, 10 – termoelement, 11 – sprężarka oraz pomiar natężenia przepływu gazu, 12 – czasza grzewcza

Źródło: Vogt 2011a

Fig. 1. Scheme of the apparatus for hydrophobization from the vapour phase

1 – hydrophobization column, 2 – charging hopper, 3 – discharging hopper, 4 – closure of discharging hopper, 5 – control panel, 6 – feeder, 7 – tank, 8 – connection duct, 9 – thermo regulator, 10 – thermocouple, 11 – compressor and gas flow measurements, 12 – heating bowl

portu par kwasu stearynowego. Określono temperatury, w których przeprowadzono proces hydrofobizacji: 170, 180, 200°C (Vogt 2011a).

### 1.2.3. Hydrofobizacja za pomocą związków silikonowych

We wstępnych badaniach określono objętość preparatu SARSIL® H-15, jaką trzeba dodać do pyłu w celu uzyskania optymalnych warunków kontaktu preparatu z ciałem stałym. Otrzymany po modyfikacji materiał był zbrylony w niewielkim stopniu, a jego całkowite rozdrobnienie uzyskano poprzez przecieranie mączki przez sito przy pomocy pędzelka.

### 1.2.4. Hydrofobizacja za pomocą substancji bitumicznych

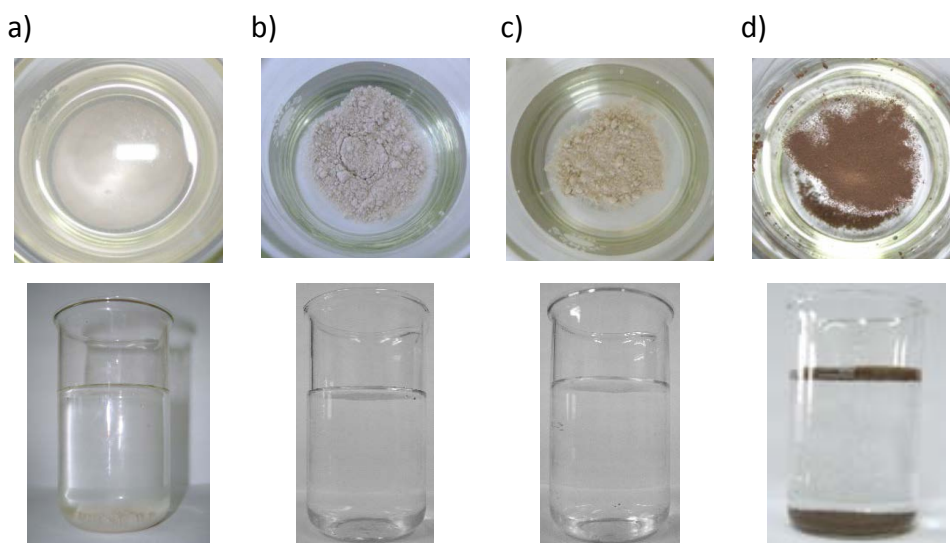
Do modyfikacji użyto preparatu Bitumenovoranstich. Doświadczalnie określono proporcje proszek–modyfikator oraz sposób kontaktowania faz. Preparat przed użyciem rozcieńczono (stosunek wagowy 1:2), gdyż stężenie preparatów bitumicznych w niewielkim stopniu wpływa na stopień hydrofobizacji (Domasłowski i in. 1998), co znacznie ułatwiło kontaktowanie obu faz. Ziarna raz hydrofobizowane, po wysuszeniu kontaktowano ponownie z modyfikatorem, co wystarczyło, by efekt pokrycia ich powierzchni preparatem uznać za zadowalający.

### 1.3. Ocena właściwości pyłów wapiennych

Zmodyfikowane proszki poddano serii badań mających na celu określenie ich właściwości hydrofobowych oraz przepływowych. Nie wszystkie metody wskazane w przypadku badania właściwości materiałów drobnodispersyjnych mogą być wykorzystywane dla użytych w pracy modyfikatorów. W zależności od metody hydrofobizacji wykonano: próby „pływania po powierzchni wody” ekstrakcję kwasu stearynowego oraz wyznaczono kąty zwilżania wodą materiałów sprasowanych. Przeprowadzono rozkłady termiczne pyłów. Oznaczono przyrost wilgoci po wilgotnym składowaniu. Przebadano właściwości przepływowe proszków z użyciem aparatu Powder Characteristics Tester. Stopień hydrofobizacji badano dla materiałów uzyskanych bezpośrednio z produkcji oraz sezonowanych (zamknięte przez określony czas w szczelnych pojemnikach).

#### 1.3.1. Próba „pływania po powierzchni wody”

Względnej oceny stopnia hydrofobizacji badanych materiałów dokonano na podstawie bardzo prostego doświadczenia tzw. próby pływania po powierzchni wody. Doświadczenie polegało na umieszczeniu niewielkiej ilości proszku wapiennego na powierzchni wody, w zlewce. Jako materiały odniesienia przyjęto: surowy pył wapienny oraz pył wapienny hydrofobowy (przemysłowy przeciwwybuchowy pył wapienny) pochodzący z Kopalni Kamienia Wapiennego w Małogoszczy (materiał wzorcowy). Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcia zlewek z flotującym pyłem.



Rys. 2. Próba „pływania po powierzchni wody”. Mączka wapienna  
a) surowa oraz modyfikowana: b) w oparach kwasu stearynowego, c) preparatem silikonowym,  
d) preparatem bitumicznym

Fig. 2. “Floating on water” test. Limestone meal  
a) raw, modified: b) in stearic acid vapors, c) by silicone preparation, d) bituminous preparation

### 1.3.2. Ekstrakcja kwasu stearynowego

Materiały hydrofobizowane kwasem stearynowym poddano procesowi ekstrakcji w celu określenia zawartości stearyny (PN-G-11020). Kolejne próbki mączki hydrofobizowanej w oparach kwasu stearynowego, w różnych temperaturach zawierały następujące ilości kwasu stearynowego: (170/1) – 0,198%; (180/1) – 0,286%; (180/2) – 0,344%; (200/1) – powyżej 1. Kolejne liczby w nawiasach oznaczają temperaturę prowadzenia procesu [°C] oraz krotność przepuszczania pyłu przez kolumnę hydrofobizacyjną. Otrzymane wyniki można dodatkowo wykorzystać w celu wybrania najbardziej korzystnych warunków prowadzenia procesu.

### 1.3.3. Kąty zwilżania

Kąty zwilżania oznaczono na materiałach sprasowanych. Pastyłki wykonano z 1,5 g proszków pod ciśnieniem 3 bar. Pomiarów kątów zwilżania wykonano metodą osadzonej kropli z użyciem goniometru DSA Mk2 Krüss. Profil kropli wyznaczano za pomocą programu Drop Shape Analysis i na tej podstawie określono kąty zwilżania (Dutkiewicz 1998; Lazghab i in. 2005). W tabeli 2 zebrano otrzymane wyniki.

TABELA 2. Wartości kątów zwilżania oznaczone na badanych materiałach metodą osadzonej kropli

TABLE 2. The values of water contact angles obtained on the studied materials using the sitting drop method

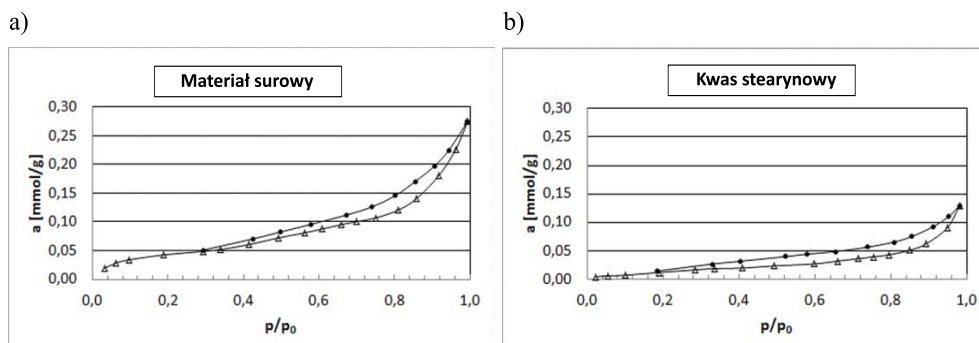
| Domieszka          | Kąt zwilżania [stopnie] |
|--------------------|-------------------------|
| Mączka Czatkowice  |                         |
| –                  | 33,7 ± 6,04             |
| Kwas stearynowy    | 125,5 ± 5,77            |
| SARSIL® H-15       | 101,6 ± 9,96            |
| Bitumenovoranstich | 105,8 ± 2,64            |
| Mączka Małogoszcz  |                         |
| Kwas stearynowy    | 76,5 ± 3,99             |

### 1.3.4. Adsorpcja wody

Na materiałach wyznaczono izotermy adsorpcji wody z użyciem mikrobiuretek cieczowych (Lasoń i Żyła 1963). Przykładowe wyniki dla mączki surowej oraz hydrofobizowanej w oparach kwasu stearynowego przedstawiono graficznie na rysunku 3.

### 1.3.5. Wilgotne składowanie

Dla pyłu surowego zawartość wilgoci oznaczono po 7 dniach wilgotnego składowania, a dla hydrofobizowanych w oparach kwasu stearynowego po 21 dniach (PN-G-11020).



Rys. 3. Izotermy adsorpcji wody dla pyłu wapiennego  
a) surowego, b) dla materiału hydrofobizowanego kwasem stearynowym

Fig. 3. Water isotherm adsorption for limestone powder  
a) raw, b) stearic acid hydrophobized material

TABELA 3. Przyrost wilgoci po wilgotnym składowaniu

TABLE 3. The increase in moisture after wet storage

| Material | Wilgość przed składowaniem<br>W1 [%] | Wilgość po składowaniu<br>W2 [%] | Przyrost wilgoci<br>[%] |
|----------|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Surowy   | 0,065                                | 0,090*                           | 0,025*                  |
| 170/1    | 0,049                                | 0,071                            | 0,022                   |
| 180/1    | 0,127                                | 0,144                            | 0,017                   |
| 180/2    | 0,080                                | 0,104                            | 0,024                   |
| 200/1    | 0,041                                | 0,054                            | 0,013                   |

\* Po 7 dniach.

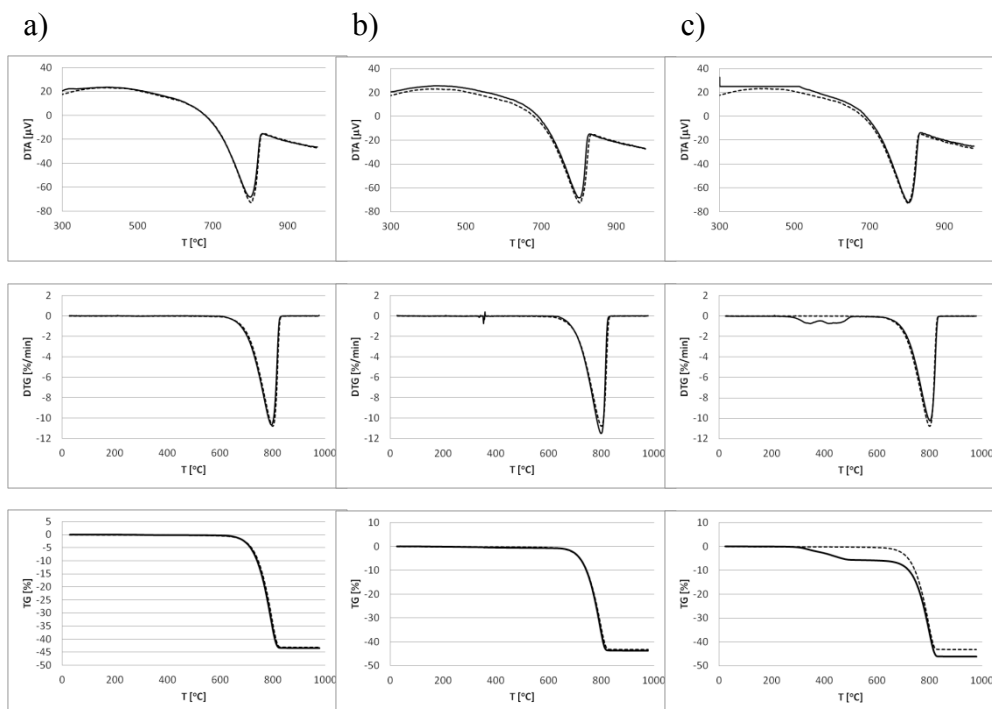
Źródło: Vogt 2011a.

### 1.3.6. Rozkład termiczny

Materiały poddano analizie termicznej. Badanie miało na celu porównania efektu cieplnego przemian zachodzących podczas ogrzewania mączek modyfikowanych z efektem cieplnym zachodzącym podczas ogrzewania surowej mączki wapiennej (Bolewski i Żabiński 1988; Małecki i Prochowska-Klich 1998). W trakcie badań użyto termowagę firmy TA Instruments model 2960 SDT. Badania prowadzono przy liniowym wzroście temperatury z szybkością wynoszącą 20°C/min. Jako substancji wzorcowej użyto  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otrzymane wyniki zobrazowano na rysunku 4.

Linie przerywane na rysunku 4 przedstawiają przebieg krzywych TG, DTG oraz DTA dla mączki surowej. Linie ciągłe zostały otrzymane dla mączki modyfikowanej kwasem stearynowym (rys. 4a), preparatem SARSIL® H-15 (rys. 4b) oraz preparatem bitumicznym (rys. 4c).





Rys. 4. Krzywe TG, DTG oraz DTA dla pyłu: surowego – linia przerywana oraz modyfikowanych (linia ciągła) a) kwasem stearynowym, b) preparatem silikonowym, c) preparatem bitumicznym

Fig. 4. TG, DTG and DTA curves for limestone powder: raw – continuous line and modified (dashed line) by: a) stearic acid, b) silicone solution, c) bituminous preparation

### 1.3.7. Badanie właściwości przepływowych

Seria oznaczeń z użyciem aparatu Powder Characteristics Tester została wykonana w celu określenia podstawowych właściwości przepływowych pyłu. Umożliwiła obliczenie indeksu Carra (Carr 1965) oraz współczynnika Hausnera (Hausner 1967), tzn. parametrów używanych we współczesnych technikach oceny materiałów pylistych (Index tables; Tablets & Capsules 2005). Otrzymane wyniki (Vogt 2013) pozwoliły na ogólną ocenę właściwości przepływowych pyłu. Analiza danych umożliwia na etapie badań laboratoryjnych przewidywanie niektórych zachowań pyłu podczas magazynowania, transportu oraz przeciwdziałania przeniesieniu fali wybuchu w kopalniach węgla kamiennego. Oznaczono: gęstość nasypową swobodną i upakowaną, ściśliwość oraz rozpraszalność. Wartości te stanowią podstawę do obliczeń wymaganych podczas oceny kierunku zmian właściwości przepływowych proszków wapiennych spowodowanych procesem hydrofobizacji.

Oznaczonym wartościom ściśliwości można przyporządkować odpowiednie zakresy indeksów lotności (Tablets & Capsules 2005; Powder and Bulk Dot Com Video Center 2014). Indeks zdolności do przepływu oceniano na podstawie zmierzonych wartości rozpraszalności.

Pyły o charakterze wysoko przepływowym wykazują rozpraszalność powyżej 50%, której odpowiada zakres indeksów zdolności przepływowej 80–100%. W tabeli 4 przedstawiono wartości ściśliwości i rozpraszalności obliczone dla pyłów surowych i modyfikowanych oraz odpowiadające im zakresy indeksów: lotności i zdolności przepływowej.

TABELA 4. Wartości ściśliwości (C) i rozpraszalności (R) obliczone dla pyłów surowych i modyfikowanych oraz odpowiadające im zakresy indeksów lotności i zdolności przepływowej

TABLE 4. 4. The values of the compressibility (C) and dispersibility (R) calculated for the raw and modified dust and the corresponding index ranges volatility and flow capacity

| Materiał | Modyfikator        | Ściśliwość, rozpraszalność i odpowiadające im indeksy |                 |       |                               |
|----------|--------------------|---|-----------------|-------|-------------------------------|
|          |                    | C [%]   | indeks lotności | R [%] | indeks zdolności przepływowej |
| Mączka   | Brak               | 50,9  | 0–19            | 20    | 60–79                         |
| Mączka   | Kwas stearynowy    | 39,8  | 0–19            | 42    | 80–100                        |
| Mączka   | SARSIL® H-15       | 44,1  | 0–19            | 16    | 40–59                         |
| Mączka   | Bitumenovoranstich | 24,9  | 60–69           | 50    | 80–100                        |

Źródło: Vogt 2013.

## 2. Dyskusja i wnioski

Niektóre materiały hydrofobizowane kwasem stearynowym, uzyskane bezpośrednio z produkcji, podczas próby pływania po powierzchni wody opadały w niewielkich ilościach na dno zlewki. Po okresie sezonowania (zamknięte przez określony czas w szczelnych pojemnikach) ich właściwości znacznie się poprawiły i materiały pozytywnie przeszły próbę „pływania po powierzchni wody” oraz badanie zawartości kwasu stearynowego. Czas utrzymywania się właściwości hydrofobowych materiałów uznano również za zadowalający. Materiały wykazywały właściwości hydrofobowe lepsze lub porównane z przemysłowym przeciwwybuchowym pyłem wapienny pochodzącym z Kopalni Kamienia Wapiennego w Małogoszczy.

Materiały modyfikowane z fazy parowej uzyskały różny stopień hydrofobizacji w zależności od zastosowanych warunków procesu. W tym przypadku procentowa zawartość kwasu stearynowego pozwala określić najbardziej optymalne warunki prowadzenia procesu hydrofobizacji z fazy parowej. Temperatura 170°C była zbyt niska dla prowadzenia procesu, bo hydrofobizacji uległo tylko około 20% materiału (próba „pływania po powierzchni wody”). Materiał 180/2 natychmiast po procesie uzyskuje zdolność utrzymywania się na powierzchni wody. Dla materiału 180/1 pełne osiągnięcie właściwości hydrofobowych uzyskano po sezonowaniu. Obie próbki hydrofobizowane w 180°C wykazują dobre właściwości hydrofobowe. Ze względów ekonomicznych można przyjąć, że bardziej efektywny jest proces hydrofobizacji prowadzony jednokrotnie w temperaturze 180°C.

Materiał hydrofobizowany preparatem SARSIL® H-15 w próbie „pływania po powierzchni wody” wykazuje właściwości hydrofobowe takie same jak mączka hydrofobizowana kwasem stearynowym. Nieznacznie gorsze właściwości wodoodporne uzyskała mączka hydrofobizowana preparatem bitumicznym. Niewielka ilość materiału (około 20% opadło na dno zlewki).

Podczas badań stwierdzono jednak, że żywicę metylosilikonową (preparat SARSIL® H-15) oraz preparat bitumiczny można stosować do hydrofobizowania pyłu wapiennego (Vogt 2012; Buczek i Vogt 2013). Wniosek taki potwierdzają wyniki uzyskane z innych badań (pomiarów kątów zwilżania oraz adsorpcji wody). Obserwując profil otrzymywanych kropli podczas badania kątów zwilżania można zauważyć, że właściwości hydrofobowe badanych materiałów są różne. Jednakże wszystkie modyfikowane materiały posiadają charakter wodoodporny, co potwierdzają obliczone wartości kątów zwilżania zebrane w tabeli 2. Wartości te są dużo wyższe dla mączki modyfikowanej niż surowej a dodatkowo wyższe niż dla mączki hydrofobowej z Małogoszczy.

Przebieg izoterm adsorpcji wody (rys. 3) wyraźnie wskazuje, że pył wapienny surowy pochłonął większą ilość wilgoci niż mączka hydrofobizowana kwasem stearynowym. Izotermy wyznaczone dla materiałów hydrofobizowanych pozostałymi modyfikatorami przebiegały również poniżej izotermy charakteryzującej pył wapienny surowy.

Badania przeprowadzone z użyciem aparatu Powder Characteristics Tester pozwoliły określić korzystny wpływ procesu hydrofobizacji na zdolności przepływowe modyfikowanych proszków. Proces modyfikacji spowodował zmniejszenie właściwości kohezyjnych, polepsza właściwości przepływowe, co ułatwia przesyłanie, dozowanie, transport i magazynowanie pyłów. Zauważono (tab. 4), że lepiej jako kryterium oceny właściwości przepływowych pyłów byłoby stosować wprost rozpraszalność, a nie indeks zdolności przepływowej. Spowodowane jest to faktem, że znaczącym różnicom rozpraszalność zmierzonym dla różnych próbek odpowiadają takie same przedziały zmian indeksu. Według Svarovskiego (Svarovsky 1987) to właśnie rozpraszalność jest zasadniczą wielkością wykorzystywaną do oceny zdolności proszków do przepływu pionowego, charakteryzując skłonność warstwy ziarnistego materiału do przechodzenia w stan pyłu. W takim kontekście, już na podstawie niewielkich zmian rozpraszalności (bardziej czuły parametr) można oceniać wpływ procesów modyfikacji na charakter przepływowości proszków.

Przyrost wilgoci w próbkach hydrofobizowanych kwasem stearynowym po wilgotnym składowaniu wynosi poniżej 1% (tab. 3) (PN-G-11020).

Przebiegi krzywych TG dla materiałów modyfikowanych są porównywalne z przebiegami tej samej krzywej dla surowego pyłu wapiennego. Niewielki przesunięcie krzywych wzdłuż osi TG jest spowodowane różnicą mas badanych próbek. Znaczny ubytek masy, widoczny na krzywych TG, spowodowany jest przede wszystkim dysocjacją termiczną kalcytu, którego badane materiały zawierały około 96%.

Główne minima krzywych DTG oraz DTA otrzymane dla próbek modyfikowanych pokrywają się z minimalnymi wartościami na krzywych otrzymanych dla surowego pyłu wapiennego. Niewielkie różnice w charakterze tych krzywych nie są na tyle wyraźne, aby można je było interpretować w kategorii różnic efektów cieplnych występujących podczas dysocjacji termicznej badanych materiałów. Są one raczej spowodowane różnicami mas próbek użytych do analizy oraz ewentualnej różnicy w szybkości dyfuzji gazów poreakcyjnych z wnętrza warstwy materiału do otoczenia.

Podsumowując, można powiedzieć, że wszystkie stosowane techniki hydrofobizacji pyłu wapiennego umożliwiają otrzymywanie materiału o podwyższonych właściwościach wodoodpornych. Na podstawie dokonanej charakterystyki materiałów modyfikowanych stwierdzono, że najlepszym do zastosowania jako pył przeciwwybuchowy materiałem wydaje się być mączka modyfikowana kwasem stearynowym 180/1 (Vogt 2011a). Proces modyfikacji spowodował nie tylko polepszenie właściwości wodoodpornych, ale również polepszenie lotności oraz obniżenie kohezji tego materiału w stosunku do właściwości charakteryzujących pył wapienny surowy (Vogt 2013). Podczas modyfikacji nie zmienił się skład ziarnowy badanego materiału (Vogt 2011). Podobnymi właściwościami charakteryzują się materiały otrzymane w procesie hydrofobizacji z roztworów eterowych. Obie laboratoryjne instalacje do prowadzenia procesów hydrofobizacji mączki: kolumna hydrofobizacyjna (hydrofobizacja z fazy parowej) (Vogt 2011a) i obrotowy aparat wyparny (hydrofobizacja z roztworu) można w łatwy sposób powiększyć do skali technologicznej.

Materiały modyfikowane preparatem SARSIL® H-15 oraz preparatem bitumicznym również stanowią ciekawy produkt pod kątem zastosowania jako pył przeciwwybuchowy. Jednakże w tym przypadku, ze względu na niestandardowe modyfikatory, należałoby przeprowadzić badanie skuteczności pyłu w warunkach kopalnianych.

Opracowano spójną dla wszystkich stosowanych modyfikatorów metodykę charakteryzowania materiałów wodoodpornych na podstawie pomiarów densymetrycznych z użyciem aparatu Powder Characteristic Tester. Wartości parametrów charakteryzujących materiały drobnodispersyjne takich jak: rozpraszalność, ściśliwość, indeksy lotności i zdolności przepływowej wskazują, że proces modyfikacji spowodował zmniejszenie właściwości kohezyjnych wszystkich materiałów, co powinno być korzystne dla polepszenia ich lotności (Tablets & Capsules 2005; Schwedes 2003; Vogt 2013).

Charakter procesu dysocjacji termicznej dla próbek modyfikowanych jest taki sam jak dla pyłu surowego, o czym świadczy podobny przebieg wykresów TG, DTG oraz DTA dla wszystkich badanych materiałów. Fakt ten przemawia na korzyść materiałów modyfikowanych w przypadku stosowania ich jako środka przeciwwybuchowego.

Opracowanie nowych metod hydrofobizacji proszku wapiennego za pomocą standardowo stosowanego modyfikatora – kwasu stearynowego – czyni proces produkcji tego materiału bardziej dostępny dla różnych producentów, gwarantując stałość produktu na rynku. Opracowane metody hydrofobizacji materiałów drobnodispersyjnych za pomocą różnych przemysłowych modyfikatorów, rozszerza możliwość wytwarzania nowych materiałów hydrofobowych do szczególnych zastosowań.

Praca finansowana z badań statutowych AGH w Krakowie (Pr. 11.11.210.244).

## Literatura

- Bolewski, A. i Żabiński, W. 1988. *Metody badań mineralów i skał*. Wyd. 2. Warszawa: Wyd. Geologiczne, 730 s.
- Buczek, B. i Vogt, E. 2013. *Zastosowanie modyfikatora silikonowego do hydrofobizacji pyłu wapiennego, PL 217493 B1*.
- Carr, R. 1965. Classifying Flow Properties of Solids. *Chemical Engineering* 72(3), s. 68–72.
- Chander i in. 2007 – Chander, S., Hogg, R. i Fuerstenau, D. 2007. Characterization of the Wetting and Dewetting Behavior of Powders. *KONA* 25, s. 56–74.

- Cybulski, K. 2005. *Zagrożenie wybuchem pyłu węglowego oraz ocena skuteczności działań profilaktycznych w polskich kopalniach węgla kamiennego*. Katowice. Prace GIG 864.
- Czarnecki i in. 1996 – Czarnecki, L., Broniewski, T. i Henning, O. 1996. *Chemia w budownictwie*. Warszawa: Wyd. Arkady 6, 346 s.
- Czarnecki, L. 2010. Polymer Concretes. *Cement Wapno Beton – Cement Lime Concrete* R. 15(2), s. 63–85.
- Dang – Vu, T. i Hupka, J. 2005. Characterization of Porous Materials by Capillary Rise Method. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 39, s. 47–65.
- 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. 1982 – Domka, L., Krysztafkiewicz, A. i Krysztafkiewicz, W. 1982. *Urządzenie do powierzchniowej modyfikacji materiałów proszkowych*. Opis patentowy 119358.
- Dutkiewicz, E. 1998. *Fizykochemia powierzchni*. Warszawa: Wyd. WNT, 242 s.
- Ganesan i in. 2008 – Ganesan, V., Rosentrater, K.A. i Muthukumarappan, K. 2008. Flowability and Handling Characteristics of Bulk Solids and powders – a Review with Implications for DDGS. *Biosystems Engineering* 101(4), s. 425–435.
- Hausner, H. 1967. Friction Conditions in a Mass of Metal Powder. *International Journal of Powder Metallurgy* 3, s. 7–13.
- Hołownia in. 2008 – Hołownia, D., Kwiatkowska, I. i Hupka, J. 2008. An Investigation on Wetting of Porous Materials. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 42, s. 251–262.
- Index tables. Handbook of Powder Characteristics Tester. Hosokawa Micron Corporation. Reprinted from Carr R. – 1965 Chem. Eng., 18, s. 166–167, with approval of Mr. R. Carr and the copyright owner McGraw-Hill Incorporated, New York, 10036, U.S.A.
- Jańczuk i in. 2005 – Jańczuk, B., Szymczyk, K. i Wójcik, W. 2005. Wpływ substancji powierzchniowo czynnych na zwilżalność niskoenergetycznych hydrofobowych ciał stałych. *Wiadomości Chemiczne* 59(5), s. 489–508.
- Kopalnia Wapienia Czatkowice. [Online] Dostępne w: <http://www.czatkowice.pl/Strony/start.aspx> [Dostęp: 30.10.2016].
- Köster. Technical guideline. [Online] Dostępne w: [http://www.koester.pl/?p=102&c=pl\\_pl](http://www.koester.pl/?p=102&c=pl_pl) [Dostęp: 30.10.2016].
- Kozak, A. 2010. Wpływ naturalnego i przyspieszonego starzenia na właściwości ochronne powłok zabezpieczających beton przed karbonatyzacją. *Ochrona przed korozją* 1, s. 14–17.
- Krysztafkiewicz, A. i Jesionowski, T. 2003. Układy hybrydowe krzemionka-barwnik organiczny: otrzymanie i zastosowanie. *Przemysł Chemiczny – Chemical Industry* 82(8–9), s. 844–846.
- Lasoń, M. i Żyła, M. 1963. Aparatura do wyznaczania izoterm sorpcji i desorpcji par metoda mikrobiuretek. *Chemia Analityczna* 8, s. 279–284.
- Lazghab i in. 2005 – Lazghab, M., Saleh, K., Pezron, I., Guigon, P. i Komunjer, L. 2005. Wettability Assessment of Finely Divided Solids. *Powder Technology* 157, s. 79–81.
- Lebecki, K. 1993. *Neutralizacja osiadłego pyłu węglowego jako zabezpieczenie przed przenoszeniem wybuchu*. Katowice. Prace GIG, 784(15).
- Lebecki, K. i Małachowski, M. 2012. Optical Method for Continuous Monitoring of Dust Deposition in Mine's Entry. *Archives of Mining Sciences*, 57(3), s. 19–24.
- Łukowski, P. 2003. Domieszki do zapraw i betonów. *Polski Cement*.
- Łukowski, P. 2005. Adhesion of Polymer-cement Concretes to the Substrate. *Cement Wapno Beton – Cement Lime Concrete* 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.
- Malecki, A. i Prochowska-Klich, B. 1998. Interpretacja wyników pomiarów w termicznej analizie różnicowej (DTA). [W:] II Szkoła Analizy Termicznej SAT'98, Zakopane, 7–11 września. Kraków: AGH.
- 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 Explosion in Coal Mines? *Mining Engineering*, 61(9), s. 69–73.
- Lysek N. 1997. *Sorbenty do odsiarczania gazów*. Wyd. OPOLWAP S.A. Tarnów Opolski.
- Nita i in. 2013 – 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 spali*. Praca doktorska. AGH, Kraków.
- Pikoń, J. 1978. *Aparatura chemiczna*. Warszawa: Wyd. PWN, 1072 s.
- PN-G-11020: 1994. Pył kamienny przeciwybuchowy.
- Podgórski, A. i 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(1).
- Powder and Bulk Dot Com Video Center. [Online] Dostępne w: [http://www.powderandbulk.com/videos/view\\_video.php?viewkey=1b7d5eabf33396c2683a](http://www.powderandbulk.com/videos/view_video.php?viewkey=1b7d5eabf33396c2683a) [Dostęp: 30.07.2014].
- Rokiel, M. 2006. *Poradnik. Hydroizolacje w budownictwie. Wybrane zagadnienia w praktyce*. Warszawa: Wyd. Dom Wydawniczy Medium, 256 s.
- Schwedes, J. 2003. Review on Testers for Measuring Flow Properties of Bulk Solids. *Granular Matter* 5, s. 1–43.
- Silikony polskie. [Online] Dostępne w: <http://www.silikonypolskie.pl/produkty.php> [Dostęp: 30.10.2016].
- Skalski, Z. 2005. Workowe zapory pyłowe dla podziemnych wyrobisk kopalń węgla kamiennego. *Wiadomości Górnicze* 12, s. 612–619.
- Sobala, J. 2004. Ocena ryzyka prowadzenia robót strzałowych w wyrobiskach kopalń węgla kamiennego. *Wiadomości Górnicze* 55(10), s. 457–466.
- Stanisławska, A. i Werner, A. 2006. Wpływ dodatku polialkoholu winylu na wybrane właściwości drukowe papierów powlekanych. *Przemysł Chemiczny – Chemical Industry* 85(8–9), s. 1318–1320
- Stręk, F. 1971. *Mieszanie i mieszalniki*. Warszawa: Wyd. WNT, 367 s.
- Svarovsky, L. 1987. *Powder Testing Guide, Methods of Measuring the Physical Properties of Bulk Powders*. England, Elsevier.
- 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 Forms, M.A. Thomas, Quantachrome Corporation.
- Teixeira i in. 1998 – Teixeira, P., Azeredo J., Oliveira, R. i Chibowski, E. 1998. Interfacial Interactions Between Nitrifying Bacteria and Mineral Carriers in Aqueous Media Determined by Contact Angle Measurements and thin Layer Wicking. *Colloids Surface. B* 12, s. 69–75.
- Urosevic i in. 2012 – Urosevic, M., Yebra-Rodriguez, 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. 564–575.
- Vogt, E. 2011a. Hydrofobizacja pyłu wapiennego za pomocą par kwasu stearynowego, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna – Chemical Engineering and Equipment* 6, s. 12–15.
- Vogt, E. 2011b. Hydrophobized Limestone Powder as an Antiexplosive Agent. *Polish Journal of Environmental Studies* 20(3), s. 801–804.
- Vogt, E. 2012. Zastosowanie przemysłowych domieszek do hydrofobizacji mączki wapiennej, *Cement Wapno Beton – Cement Lime Concrete* 3, s. 160–164.
- Vogt, E. 2013. Effects of Commercial Modifiers on Flow Properties of Hydrophobized Limestone Powders. *Polish Journal of Environmental Studies* 22(4), s. 1213–1218.
- Washburn, E. 1921. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*. 17, s. 273–283.