

## Elżbieta VOGT

e-mail: vogt@agh.edu.pl

Katedra Chemii Węgla w Energetyce i Przemysle, Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

## Hydrofobizacja pyłu wapiennego za pomocą par kwasu stearynowego

### Wstęp

Materiały o właściwościach hydrofobowych w dużo mniejszym stopniu niż ciała stałe nieposiadające tej właściwości są narażone na niszczące działanie wilgoci. Dzięki temu mogą być wykorzystywane w trudnych warunkach eksploatacyjnych w wielu dziedzinach przemysłowych [1–5]. Jednym z takich specyficznych miejsc wymagających stosowania materiałów charakteryzujących się właściwościami wodoodpornymi jest kopalnia. W kopalniach węgla kamiennego używany jest pył wapienny do napełniania zapór przeciwybuchowych [1, 6]. Powszechnie w tym celu stosowane są dwa rodzaje pyłu wapiennego: zwykły i wodoodporny. Jednakże w warunkach wysokiej wilgotności panujących w kopalni tylko pył o właściwościach hydrofobowych będzie przez dostatecznie długi czas zachowywał właściwości niezbędne do prawidłowego funkcjonowania zapory. Rola zapór z pyłem wapiennym sprowadza się bowiem do powstrzymania fali wybuchu na wytworzonym, po uruchomieniu się zapory, gęstym obłoku pyłu kamiennego. Stąd szczególnie istotne jest, aby pył stanowiący wypełnienie zapór charakteryzował się odpowiednią lotnością [7]. Warunkiem niezbędnym do tego by pył nie tracił lotności w kontakcie z wilgocią panującą w kopalni jest jego wodoodporność.

Obecnie przeciwybuchowy, wodoodporny pył wapienny produkuje się w procesie współmielenia kamienia wapiennego z kwasem stearynowym [8] w kopalniach kamienia wapiennego. Metoda ta stosowana od lat, dla wielu nowoczesnych zakładów wydobywczych nie jest opłacalna, a nawet nie możliwa do wykorzystania. Produkty wytwarzane w kopalniach kamienia wapiennego znajdują bardziej opłacalne finansowo zastosowanie w przemyśle budowlanym oraz jako adsorbent do neutralizacji tlenków siarki. W tych dziedzinach nie mogą one być zanieczyszczone kwasem stearynowym. Tym samym nawet okresowe zanieczyszczenie młynów tą substancją nie jest korzystne. Zwłaszcza nowoczesnych młynów o bardziej złożonej budowie i wysokich wymaganiach eksploatacyjnych, które coraz częściej zastępują urządzenia starego typu w kamieniołomach. Próby zastąpienia pyłu innymi środkami były czynione [1], jednakże nie doprowadziły do radykalnych zmian w systemie zabezpieczeń przeciwybuchowych w polskim górnictwie węglowym. Z tego powodu istotne jest, aby opracować nową metodę wytwarzania pyłu wodoodpornego, pozwalającą zabezpieczyć przemysł górniczy przed ewentualnym problemem zmniejszenia się liczby wytwórców przeciwybuchowego pyłu wapiennego.

### Część doświadczalna

Stosowany w kopalniach węgla kamiennego, wodoodporny pył wapienny otrzymuje się poprzez powlekanie ziaren pyłu wapiennego kwasem stearynowym. Uzyskiwany w ten sposób pył przeciwybuchowy jest produktem o ściśle określonych właściwościach opisanych w normie [9]. Od produktu końcowego, otrzymanego podczas badań oczekuje się, że będzie posiadał analogiczne właściwości jak pył wodoodporny produkowany przemysłowo [9]. Z tego właśnie powodu modyfikatorem używanym w trakcie badań był kwas stearynowy. Użycie kwasu stearynowego jako modyfikatora jest korzystne, gdyż otrzymany produkt będzie mógł być stosowany w miejsce dotychczas używanego w kopalni pyłu, bez wykonywania dodatkowych testów mających na celu dopuszczenie produktu do użytku.

### Badane materiały

*Mączka wapienna:* Badaniom poddano pył wapienny zwykły (mączka wapienna), pochodzący z *Kopalni Kamienia Wapiennego* w Czatkowicach. Zgodnie z danymi producenta rozmiar ziaren pyłu jest mniejszy

od 80  $\mu\text{m}$ , przy czym maksymalnie 20% frakcji stanowi pozostałość na sicie o wielkości oczek 45  $\mu\text{m}$  oraz maksymalnie 5% frakcji stanowi pozostałość na sicie o wielkości oczek 80  $\mu\text{m}$ . Podczas przechowywania materiału w pomieszczeniach laboratoryjnych wilgotność pyłu w zależności od wilgotności otoczenia przyjmuje średnią wartość równą 0,06% [10].

Określono właściwości pyłu wapiennego [11] z wykorzystaniem oryginalnych metod badawczych stosowanych w technice pyłowej, z użyciem aparatu *Powder Characteristic Tester* firmy *Hosokawa Micromeritics*. Oznaczono: gęstość nasypową swobodną (0,724  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), gęstość nasypową ubitą (1,475  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), kąty nasypu i opadania (kolejno 52; 35 deg), rozpraszalność (50,9%), oraz obliczono kąt różnicowy (17 deg), ściśliwość (20%), oraz współczynnik *Hausnera* [12]. Gęstość rzeczywista mączki oznaczona metodą piknometrii helowej na aparacie *AccuPyc 1330* wynosi 2,7642  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Badana mączka wapienna jest bardzo drobna, co wskazuje na możliwość występowania oddziaływań kohezyjnych pomiędzy ziarnami. Otrzymane wyniki potwierdzają te przypuszczenia [13]. Współczynnik ściśliwości, przyjmujący wartość około 50, wykazuje na tendencje mączki do osiadania w zakolach oraz blokowania otworów wysypowych. Właśnie takie zachowanie się pyłu zaobserwowano w trakcie prowadzenia oznaczeń [11]. Również niska wartość kąta różnicowego świadczy o słabych właściwościach przepływowych badanego materiału. Obliczony na podstawie danych doświadczalnych współczynnik *Hausnera* ( $I_H = 2$ ) pozwala przypuszczać, że pył ma wszystkie właściwości proszku kohezyjnego.

Mączkę wapienną oceniano dodatkowo pod kątem jej zdolności fluidyzacyjnych zgodnie z klasyfikacją *Geldarta* [14, 15]. Pył został zakwalifikowany do grupy pyłów kohezyjnych nie ulegających fluidyzacji. Przeprowadzone badania doświadczalne w kolumnie fluidyzacyjnej, z użyciem różnych dystrybutorów gazu potwierdzają brak niemożliwości wprowadzenia pyłu wapiennego w stan fluidalny.

*Kwas stearynowy:* Podczas badań jako modyfikatora używano kwasu stearynowego, którego dystrybutorem jest *Spółka Handlowa Centro-Chem*, Lublin. Charakterystyczne właściwości kwasu stearynowego zebrano w tabeli 1.

Tab. 1. Właściwości kwasu stearynowego – dane producenta

Temperatura			Gęstość	Ciężar Cząsteczkowy
Topnienia	Wrzenia	Zapłonu		
72–77 °C	Powyżej 300°C	ok. 210°C	0,95 $\text{g}/\text{cm}^3$	300,49 $\text{g}/\text{mol}$

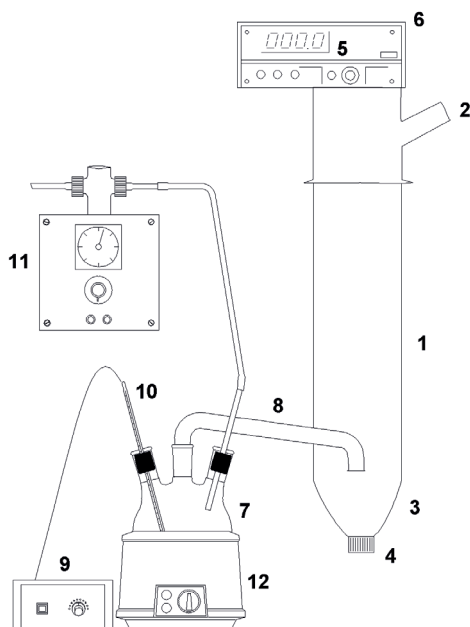
### Wybór techniki modyfikacji

Poczynione podczas charakteryzowania pyłu wapiennego obserwacje stanowiły podstawę do zaproponowania metodyki prowadzenia procesu hydrofobizacji. Pod uwagę wzięto procesy umożliwiające rozproszenie pyłu w stopniu pozwalającym na kontakt pojedynczych ziaren z modyfikatorem. Droga przepływu rozproszonego pyłu powinna być prosta, bez miejsc, w których pył mógłby się blokować i osiadać. Przyjęto, że modyfikator powinien być podawany do procesu w takiej formie, aby mógł wytworzyć monomolekularną warstwę na powierzchni pojedynczych ziaren oraz blokować wejście do porów znajdujących się wewnątrz cząstek, chroniąc materiał przed dostępem wilgoci.

### Hydrofobizacja z fazy parowej

Modyfikacja za pomocą par kwasu stearynowego została przeprowadzona w instalacji laboratoryjnej własnego projektu. Wszystkie elementy instalacji zostały zaprojektowane w taki sposób, aby zapewnić dobrą współpracę z kohezyjnym materiałem. Proponowany sposób hydrofobizacji pyłu wapiennego polegał na swobodnym opadaniu rozproszonej

warstwy pyłu przez przepływające w przeciwnym kierunku pary kwasu stearynowego. Metoda ta gwarantuje zachowanie wcześniej określonych oczekiwań względem techniki modyfikacji. Pył, opadając wzdłuż prostej drogi, nie napotyka na żadne przeszkody ulegał rozproszeniu, a przeprowadzony w stan pary kwasu stearynowy mógł swobodnie osiadać na jego powierzchni zewnętrznej oraz penetrować w głąb porów, blokując je. Schemat instalacji laboratoryjnej przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat aparatury do hydrofobizacji z fazy parowej: 1 – kolumna hydrofobizacyjna (średnica: 100 mm, wysokość: 850 mm), 2 – lej zasypany, 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

Proces prowadzono w systemie półciągłym (ciągły przepływ par, okresowy odbiór materiału stałego). Po przepuszczeniu przez kolumnę porcji pyłu otwierano lej wysypowy znajdujący się w dole kolumny i odbierano materiał.

Typowe konstrukcje podajników takie jak ślimakowy, talerzowy, celkowi okazały się niemożliwe do zastosowania jako urządzenia podające pył do hydrofobizacji. Pył charakteryzujący się dużą kohezją blokował otwory lejów zasypanych, którymi próbowano podawać go na podajnik. Przy tak małych urządzeniach, jakie można było zastosować w warunkach laboratoryjnych, siły spójności pyłu w wąskim otworze leja zasypanego były większe niż siła ciężkości warstwy pyłu. Próby ręcznego udrażniania otworu wysypowego powodowały, że do podajnika dostawały się nierównomierne porcje pyłu, co skutkowało dużymi wahaniami w wartości masowego natężenia przepływu. Do podawania i rozpraszania pyłu zastosowano więc podajnik specjalnej konstrukcji, zapewniający współpracę z materiałem sykiem oraz równomierną dyspersję proszku po całym przekroju kolumny hydrofobizacyjnej.

Podczas badań do kolumny dostarczano  $0,125 \text{ kg}/(\text{m}^2/\text{s})$  proszku wapiennego. Obliczając z równania Antoine'a prężność par kwasu stearynowego, określono temperatury, w których przeprowadzono proces hydrofobizacji: 170, 180, 200°C. Próbkę otrzymaną w kolejnych temperaturach oznaczono skrótami. Przykładowo – oznaczenie 170/1 dotyczy próbki hydrofobizowanej w temperaturze 170°C, jednokrotnie opadającej w kolumnie hydrofobizacyjnej. Wytworzone w kotle pary kwasu stearynowego transportowano do dolnej części kolumny za pomocą strumienia sprężonego powietrza. Stosowane objętościowe natężenie przepływu powietrza oznaczone za pomocą fleometru wynosiło średnio  $10 \text{ dm}^3/(\text{m}^2/\text{s})$ . Kanał łączący kocioł z kolumną ogrzewano za pomocą bandaża grzewczego, utrzymując temperaturę 78°C na ścianie zewnętrznej kanału.

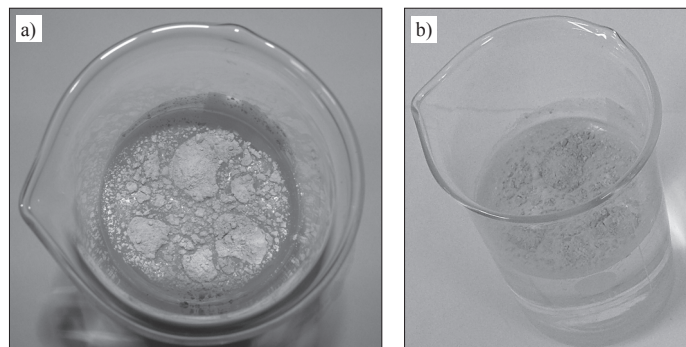
W celu sprawdzenia, czy proces hydrofobizacji prowadzony wielokrotnie będzie miał znaczący wpływ na właściwości produktu końcowe-

go, jedną z próbek pyłu modyfikowaną jednokrotnie (pył 180/1) poddano ponownemu procesowi hydrofobizacji, otrzymując materiał 180/2.

## Badanie właściwości modyfikowanych materiałów

Otrzymane w procesie hydrofobizacji materiały poddano badaniom: próbie *plywania po powierzchni wody* i ekstrakcji kwasu stearynowego za pomocą eteru etylowego [9]. Dodatkowo oznaczono przyrost wilgotności po wilgotnym składowaniu [9] oraz wyznaczono rozkłady ziarnowe materiałów.

**Próba *plywania po powierzchni wody*** polegała na umieszczeniu około 0,5 g pyłu na powierzchni wody. Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcie próby dla przykładowego materiału.



Rys. 2. Próbką 180/1 pływająca po powierzchni wody: a) zdjęcie od góry, b) zdjęcie od boku

Próbę *plywania po powierzchni wody* wykonano na pyłe świeżo otrzymanym z procesu produkcyjnego oraz sezonowanym, gdyż w trakcie badań zauważono, że pyły, które zaraz po hydrofobizacji tonęły, po pewnym czasie nabywały właściwości hydrofobowe.

Wyniki próby *plywania po powierzchni wody* dla poszczególnych materiałów zaprezentowano poniżej w podpunktach a-d). Obserwacje notowano dla poszczególnych pyłów w różnych czasach, kiedy to uważano wyraźne zmiany zachowania się pyłu na powierzchni wody: \* – pierwsze dziesięć minut kontaktu pyłu z powierzchnią wody, \*\* – dwa dni kontaktu pyłu z powierzchnią wody, \*\*\* – czas całkowitego wyparowania wody ze zlewki – przeciętnie 3 tygodnie.

a) materiał bezpośrednio z produkcji

(170/1) – \* – tonie około 20% obj. pyłu, \*\* – tonie kolejne 60% obj. pyłu, \*\*\* – pozostałe 20% obj. pyłu utrzymuje się na wodzie.

(180/1) – \* – tonie około 10% obj. pyłu, \*\*\* – pozostała ilość pyłu utrzymuje się na wodzie.

(180/2) – \* – tonie około 5% obj. pyłu, \*\*\* – pozostała ilość pyłu utrzymuje się na wodzie.

(200/1) – \*\*\* – cała ilość pyłu utrzymuje się na wodzie.

b) materiał sezonowany przez 3 dni

(170/1) – \* – tonie około 20% obj. pyłu, \*\* – tonie kolejne 60% obj. pyłu, \*\*\* – pozostałe 20% obj. pyłu utrzymuje się na wodzie.

(180/1) – \* – tonie około 5% obj. pyłu, \*\*\* – pozostała ilość pyłu utrzymuje się na wodzie.

(180/2) – \*\*\* – cała ilość pyłu utrzymuje się na wodzie.

(200/1) – \*\*\* – cała ilość pyłu utrzymuje się na wodzie.

c) materiał sezonowany przez tydzień

(170/1) – obserwacje identyczne jak w podpunktach a i b).

(180/1), (180/2), (200/1) – \*\*\* – cała ilość pyłu utrzymuje się na wodzie.

d) materiał sezonowany przez 2 tygodnie

(170/1) – obserwacje identyczne jak w podpunktach a i b).

(180/1), (180/2), (200/1) – \*\*\* – cała ilość pyłu utrzymuje się na wodzie.

Na podstawie wyników uzyskanych z próby *plywania po powierzchni wody* można stwierdzić, że materiały modyfikowane w najniższej i najwyższej temperaturze podczas sezonowania nie zmieniają swoich właściwości. Temperatura 170°C jest zbyt niska dla prowadzenia procesu, bo właściwemu procesowi hydrofobizacji uległo tylko około 20% ma-

teriału. Próbką 180/2 bardzo szybko osiągnęła zdolność utrzymywania się na powierzchni wody. Dla próbki 180/1 całkowita zmiana właściwości nastąpiła po 3 dniach sezonowania, co wydaje się również niezbyt długim czasem do osiągnięcia przez pył całkowitej wodoodporności. Obie próbki hydrofobizowane w 180°C wykazują więc w stosunkowo krótkim czasie dobre właściwości hydrofobowe. Ze względów ekonomicznych można przyjąć, że bardziej efektywny jest proces hydrofobizacji prowadzony jednokrotnie w temperaturze 180°C.

**Określenie zawartości kwasu stearynowego** w hydrofobizowanych pyłach wykonano w oparciu o normę [9]. Kolejne materiały zawierały następujące ilości kwasu stearynowego:

(170/1) – 0,198%, (180/1) – 0,286%,  
(180/2) – 0,344%, (200/1) – powyżej 1.

Zawartość kwasu stearynowego w materiałach otrzymanych w procesie hydrofobizacji, oznaczona metodą ekstrakcji, z wyjątkiem pyłu 180/2 oraz 200/1, mieści się w granicach podanych w normie [9]. Zbyt wysoka zawartość kwasu stearynowego w materiale hydrofobizowanym dwukrotnie oraz w materiale hydrofobizowanym w 200°C potwierdza wcześniej wyciągnięty wniosek, że optymalne warunki prowadzenia procesu hydrofobizacji to jednokrotny przepływ proszku przez kolumnę w parach kwasu stearynowego podgrzanego do temperatury 180°C.

**Przyrost wilgoci po wilgotnym składowaniu** określano zgodnie z normą [9]. Dla pyłu zwykłego zawartość wilgoci oznaczono po 7 dniach wilgotnego składowania, dla hydrofobizowanego po 21 dniach. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Przyrost wilgoci (W2-W1) po wilgotnym składowaniu

Materiał	Wilgość przed składowaniem, W1 [%]	Wilgość po składowaniu, W2 [%]	Przyrost wilgoci [%]
Zwykły	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

W przypadku wszystkich przebadanych próbek otrzymany przyrost wilgoci, kształtujący się poniżej 1% jest prawidłowym wynikiem [9].

Rozkład wielkości ziaren pyłu zwykłego oraz materiału 180/1 oznaczono z użyciem analizatora laserowego typu *Analysette 22 C-Version*, wyprodukowanego przez *Fritsch GmbH Laborgerätebau*. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 3 i 4.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że proces modyfikacji pyłu wapiennego oparami kwasu stearynowego właściwie nie powoduje zmiany rozkładu wielkości jego ziaren. Brak zmiany wielkości ziaren jest zjawiskiem korzystnym ze względu na dziedzinę zastosowania otrzymanego w ten sposób materiału. Należy bowiem pamiętać, że jednym z parametrów użytkowych pyłów stosowanych jako pyły przeciwwybuchowe jest ich lotność, a ta między innymi zależy od składu ziarnowego.

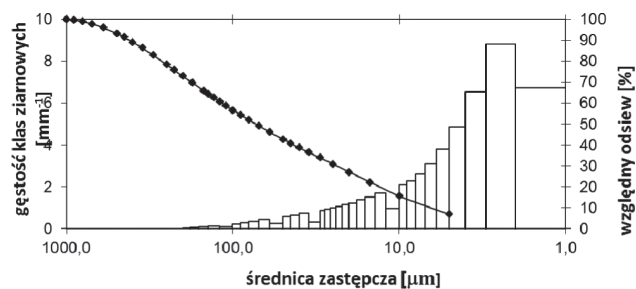
### Podsumowanie i wnioski

Celem badań było opracowanie nowego sposobu otrzymywania pyłu wapiennego, wodoodpornego, o właściwościach spełniających wymagania normy [9]. Pył wodoodporny używany w kopalniach węgla kamiennego stanowi ważne ogniwo systemu zabezpieczeń przeciwwybuchowych. Jest to jeden z najstarszych środków przeciwwybuchowych i według ekspertów [1, 16–17] pozostanie nim jeszcze przez długi czas.

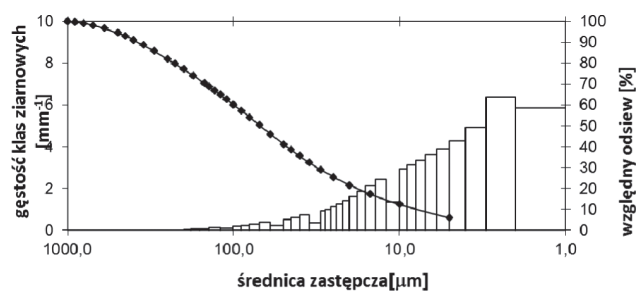
Proces hydrofobizacji z fazy parowej przeprowadzony w instalacji własnego projektu pozwala uzyskiwać materiały o różnym stopniu hydrofobizacji w zależności od stosowanych warunków modyfikacji.

Na podstawie wyników otrzymanych podczas charakteryzowania modyfikowanych materiałów można przyjąć, że dla uzyskania pyłu wapiennego o właściwościach odpowiadających pyłowi wodoodpornemu, produkowanemu metodą tradycyjną [9] należy zastosować warunki takie jak podczas procesu, w trakcie którego otrzymano materiał 180/1.

Zawartość stearyny w tym materiale oznaczona metodą ekstrakcji mieści się w granicach podanych w normie [9]. Przyrost wilgoci po



Rys. 3. Krzywa rozkładu ziarnowego dla pyłu zwykłego



Rys. 4. Krzywa rozkładu ziarnowego dla materiału 180/1

wilgotnym składowaniu wynosi poniżej 1% i również spełnia wymagania normy [9]. Zaproponowany proces modyfikacji nie spowodował zmiany składu ziarnowego materiału, co jest korzystne ze względu na przyszłe zastosowanie pyłu.

Zastosowana konstrukcja podajnika do podawania pyłu pozwala, w warunkach laboratoryjnych, regulować masowe natężenia przepływu fazy stałej, zapewniając równomierną dystrybucję proszku po całym przekroju kolumny hydrofobizacyjnej, co gwarantuje optymalny kontakt pyłu z modyfikatorem. W warunkach przemysłowych, w celu zapewnienia ciągłej pracy instalacji należałoby zastosować inny typ podajnika (np. transport z użyciem systemu *Flexicon*).

Opracowana metodyka otrzymywania wodoodpornego materiału może stanowić alternatywną technikę otrzymywania przeciwwybuchowego pyłu wapiennego.

### LITERATURA

- [1] M. K. Lebecki: Neutralizacja osiadłego pyłu węglowego jako zabezpieczenie przed przenoszeniem wybuchu, Prace GIG, Katowice nr 784, 15, 1993.
- [2] K. L. Cashdollar, M. J. Sapko: Handbook for methane control in mining, DHHS (NIOSH) Publication, 127, chapter 12, 2006.
- [3] L. Czarnecki: Cement, Wapno, Beton, 2, 63 (2010).
- [4] A. Krysztafkiwicz, T. Jesionowski: Przem. Chem. 82, nr 8-9, 844 (2003).
- [5] A. Malicka-Soczka, L. Domka, A. Kozak, Phys-chem. Prob. of Min. Proc., 44, 151(2010).
- [6] B. Kozłowski, H. Myszor, J. Sobala: Wybuchy w kopalniach. Skrypty uczelniane nr 1362, Gliwice 1988.
- [7] W. Cybulski: Zapory rozstawne. Prace GIG, nr 577, 3, Katowice, 1973.
- [8] W. Cybulski: Wybuchy pyłu węglowego i ich zwalczanie. Wyd. Śląsk, Katowice, 1973.
- [9] Polska Norma, PN-G-11020, Pył kamienny przeciwwybuchowy, 1994.
- [10] Polska Norma, PN-80/G-04511, Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości wilgoci, 1980.
- [11] B. Buczek, E. Vogt: Ocena właściwości pyłu wapiennego za pomocą Powder Characteristics Tester – XIX Ogólnopolska Konferencja Inż. Chem. i Proc., Materiały konferencyjne, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 1, 83, Rzeszów 2007.
- [12] H. Hausner: Int. J. of Powd. Met., 3, 7 (1967).
- [13] R. Carr: Chem. Eng., 72, 3, 68, (1965).
- [14] B. Buczek: Chem. Anal., 32, 969, (1987).
- [15] B. Buczek, D. Geldart: Inż. Chem. i Proc., 2, 315 (1989).
- [16] Z. Skalski: Wiad. Górn., 12, 612 (2005).
- [17] K. Cybulski: Zagrożenie wybuchem pyłu węglowego oraz ocena skuteczności działań profilaktycznych w polskich kopalniach węgla kamiennego. Prace GIG, nr 864, Katowice 2005.

Praca wykonana w ramach badań statutowych AGH-WEiP nr 11.11.210.125.