

BRONISŁAW BUCZEK*, ELŻBIETA VOGT**

Badanie właściwości powierzchniowych i reologicznych modyfikowanego pyłu wapiennego

Wprowadzenie

Ciała stałe występujące w stanie naturalnym charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami powierzchniowymi. Hydrofobowość, czyli odporność materiału na wilgoć jest jedną z ciekawszych cech charakteryzujących powierzchnię ciała stałego. Ta właściwość powoduje bowiem, że materiały nie są niszczone przez wilgoć, a tym samym ich trwałość jest dużo większa. Ludzie obserwując naturę zaczęli chronić swoje otoczenie przed wilgocią używając początkowo naturalnych materiałów o właściwościach hydrofobowych, a następnie modyfikując inne materiały w kierunku nadania im pożądanых właściwości. Znanych jest wiele metod hydrofobizacji ciał stałych (Buczek, Vogt 2006), jednakże większość z nich może być stosowana jedynie w przypadku materiałów o dużych powierzchniach. Jeżeli surowiec poddawany hydrofobizacji jest proszkiem oraz pożądanе jest, aby końcowy produkt zachował początkowe rozdrobnienie surowca, trudno jest w takim przypadku zastosować standardowe metody hydrofobizacji.

Określenie właściwości hydrofobowych materiałów proszkowych również nie jest takie proste jak określenie tych właściwości dla ciał stałych o dużych powierzchniach (Dutkiewicz 1998; Opaliński 2001). Istnieje niewiele metod (Dang-Vu, Hupka 2005; Fuerstenau, Williams 1987; Polska Norma 1994), które mogą być użyte w tym celu, a na dodatek niektóre z nich (Polska Norma 1994) są na tyle specyficzne, że można je zastosować tylko w szczególnym przypadku. Opracowanie jednorodnej metodyki charakteryzowania rozdrobnionych materiałów o właściwościach hydrofobowych pozwoliłoby przede wszystkim ocenić skuteczność procesu modyfikacji. Ważne jest również, aby oznaczane parametry były użyteczne dla

* Prof. dr hab. inż., ** Dr inż., Wydział Energetyki i Paliw AGH, Kraków; e-mail: bbuczek@agh.edu.pl

sterowania procesami technologicznymi, ich modelowania, czy wreszcie podczas produkcji nowych materiałów.

1. Otrzymywanie modyfikowanego pyłu wapiennego oraz pomiar stopnia hydrofobizacji próbek

Badaniom poddano materiał wapienny pochodzący z Kopalni Kamienia Wapiennego Czatkowice (Buczek, Vogt 2007) – proszki pyłu wapiennego o różnym stopniu rozdrobnienia: mączka wapienna ($d < 0,080$ mm) oraz piasek wapienny (0,1–0,4 mm). Pył wapienny jest dobrym materiałem do badań, ponieważ istnieje możliwość porównania właściwości materiałów otrzymanych podczas modyfikacji z dobrze znanymi właściwościami przeciwwybuchowego pyłu wapiennego (PH), używanego w polskim górnictwie węglowym (Polska Norma 1994).

W pracy zastosowano dwie metody wytwarzania hydrofobowego pyłu wapiennego: hydrofobizację za pomocą par kwasu stearynowego oraz z roztworu silikonowego. Pierwsza z metod sprowadza się do przeciwprądowego przepływu (Buczek, Vogt 2007; Vogt, Buczek 2007) proszku i par kwasu stearynowego. W tym wypadku stopień hydrofobizacji może być określony w oparciu o oznaczenia zawarte w Polskiej Normie (1994). Modyfikowane w ten sposób próbki: mączka (M_18) oraz piasek (P_18) zawierają kolejno 0,18 oraz 0,18% kwasu stearynowego. Druga z metod hydrofobizacji polegała na zmieszaniu surowych proszków z komercyjnym preparatem silikonowym SARSIL® H-15. Modyfikator ten stosowany jest do zabezpieczania zewnętrznych powierzchni budynków przed negatywnym wpływem wilgoci. W przypadku użycia preparatu silikonowego konieczne było opracowanie nowej metody określenia stopnia hydrofobizacji próbek modyfikowanych: mączki (M_SH15) oraz piasku (P_SH15). W tym celu zaadoptowano metodę „film flotation” (Fuerstenau, Williams 1987), przyjmując jako materiał wzorcowy komercyjny pył przeciwwybuchowy (PH). Na podstawie otrzymanych wyników zdefiniowano parametr zwany stopniem hydrofobizacji – SH, który pokazuje, w jakim stopniu właściwości hydrofobowe próbki modyfikowanej różnią się od właściwości hydrofobowych próbki PH:

$$SH [\%] = \frac{f_{pi} \cdot 100}{f_p}$$

gdzie:

f_{pi} , f_p – procent mas. (kolejno) próbki modyfikowanej oraz próbki PH flotującej po powierzchni roztworu.

Roztwory użyte do wyznaczania współczynnika SH powinny posiadać stężenia tak dobrane, aby próbka proszku umieszczana na powierzchni kolejnych roztworów wykazywała różną wydajność frakcji flotującej. W badaniach użyto 10, 20 i 60% mas. roztworów

TABELA 1

Stożenie hydrofobizacji próbek modyfikowanych preparatem silikonowym

TABLE 1

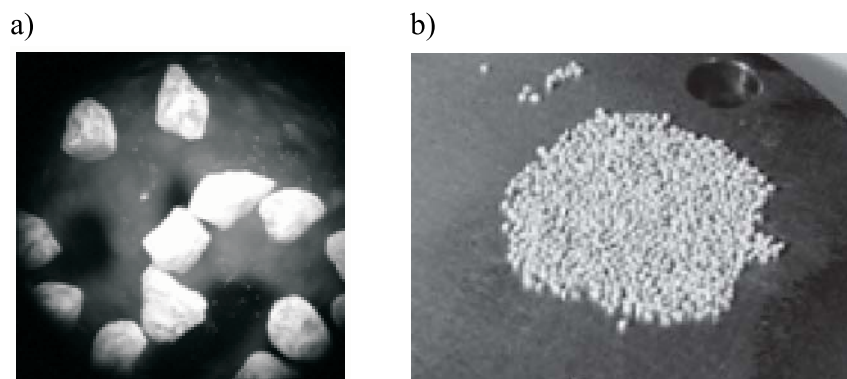
Hydrophobization coefficient of sample modified by silicone agent

| Stężenie roztworu | 10% | 20% | 60% | |
|-------------------|------|------|------|------------------------|
| SH [%] – mączka | 92,2 | 87,7 | 75,4 | $\overline{SH} = 83,8$ |
| SH [%] – piasek | 16,3 | 14,4 | 31,7 | $\overline{SH} = 20,8$ |

metanolowych. Wyniki zebrano w tabeli 1. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że tylko próbka M_SH15 uzyskała hydrofobowe właściwości. Jednakże we wstępnych badaniach „pływania próbki po powierzchni wody” zauważono, że obie modyfikowane próbki wykazują odporność na działanie wody w wystarczająco długim czasie. Tym samym wynik uzyskany dla próbki P_SH15 jest zaskakujący. Wydaje się, że zastosowana metodyka pomiaru nie jest właściwa dla próbki o tak dużym uziarnieniu. Jej niewątpliwą zaletą jest jednak fakt, że można ją zastosować do określania stopnia hydrofobizacji pyłów modyfikowanych za pomocą różnych preparatów.

2. Pomiar sił adhezji kapilarnej

Pomiar sił adhezji kapilarnej przeprowadzono w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Rzeszowskiej. Do badań użyto piasku wapiennego: surowego i modyfikowanego P_18. Z całej populacji ziaren wysiano wąską frakcją ziarnową (0,385–0,400 mm), której zdjęcie, uzyskane w powiększeniu mikroskopowym, przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Ziarna piasku wapiennego P_18

a) w około 10-krotnym powiększeniu mikroskopowym, b) usypana płaska powierzchnia

Fig. 1. P_18 sample particles

a) about 10 times magnification, b) flat surface

Wybrano około 250 sztuk, podobnych pod względem kształtu ziaren i osadzono je na pokrytym warstwą kleju podłożu tak, aby utworzyły płaską powierzchnię. Następnie zmierzono siłę adhezji pomiędzy cząstkami i powierzchnią metalowej płytki (szorstkość 50–100 μm), zgodnie z procedurą opisaną w pracy Harnby (1996), przy różnej wilgotności otoczenia. Dla materiału surowego oddziaływania adhezyjne pojawiły się przy wilgotności 60% i wzrosły do wartości 0,008 N przy wilgotności 95%. Rezultat otrzymany dla próbki modyfikowanej był mały i niemożliwy do zmierzenia. Stwierdzono, że proces modyfikacji spowodował obniżenie adhezji. Wydaje się, że ciekawsze rezultaty powinno się otrzymać podczas tego typu pomiarów, ale kontaktując ziarna materiału z płytką wapienną. Badania takie mamy nadzieję kontynuować w przyszłości. Wówczas badaniom zostaną poddane wszystkie modyfikowane materiały.

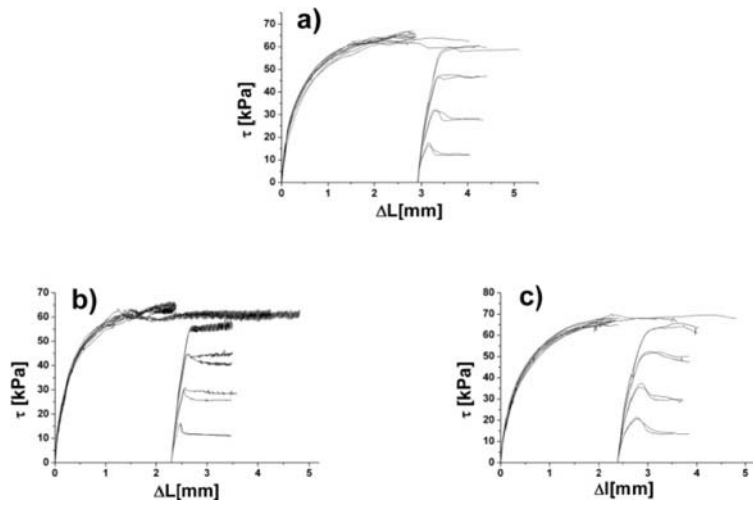
3. Test ścinania

Wyniki uzyskiwane w testach ścinania materiałów proszkowych stanowią podstawę do projektowania zbiorników magazynowych, jak też ich wyposażenia (Schwedes 2003). Mogą one również być wykorzystywane do porównywania właściwości tego samego typu materiałów. W pracy testy ścinania zostały przeprowadzone w celu określenia wpływu hydrofobizacji na właściwości powierzchniowe proszków. W trakcie badań wykorzystywano metodę zgodną z procedurą zaproponowaną przez Jenikego (1964) i opisaną w Institution of Chemical Engineers (1989). Badania wykonano w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Rzeszowskiej. Użyta celka pomiarowa miała średnicę 60 mm i przesuwana była z prędkością 0,045 mm s^{-1} . Próbkę wstępnie były konsolidowane pod obciążeniem normalnym (mączka – $\sigma_r = 79,62$ kPa, piasek – $\sigma_r = 21,515$ kPa) aż do osiągnięcia stanu płynięcia ustalonego, a następnie ścinane pod obciążeniem niższym. Powtarzanie takiej procedury dla kolejno niższych obciążeń: (0,9 σ_r), (0,68 σ_r), (0,4 σ_r) i (0,15 σ_r *) i świeżej próbki każdorazowo pozwoliło uzyskać zależność naprężenia normalnego od przesunięcia. Wyniki dla frakcji mączki przedstawiono na rysunku 2, a dla piasku wapiennego na rysunku 3.

Wyniki testu ścinania zobrazowane na rysunkach 2–3 były podstawą do obliczenia wartości kohezji (C) oraz wewnętrznego kąta tarcia (φ) (tab. 2). Na podstawie wyników można stwierdzić, że efekt modyfikacji struktury proszków podczas testów ścinania nie jest aż tak widoczny jakby się można było spodziewać. Tylko dla próbki M_18 (rys. 2) widać wyraźnie inny charakter przebiegu krzywych (oscylacje). Jest to najprawdopodobniej wynikiem dużej ściśliwości tego materiału. Molenda i in. (2001) zwracają uwagę, że taki charakter krzywych ścinania sugeruje, że badany materiał ma tendencję do powodowania silnych wibracji na ścianki silosów.

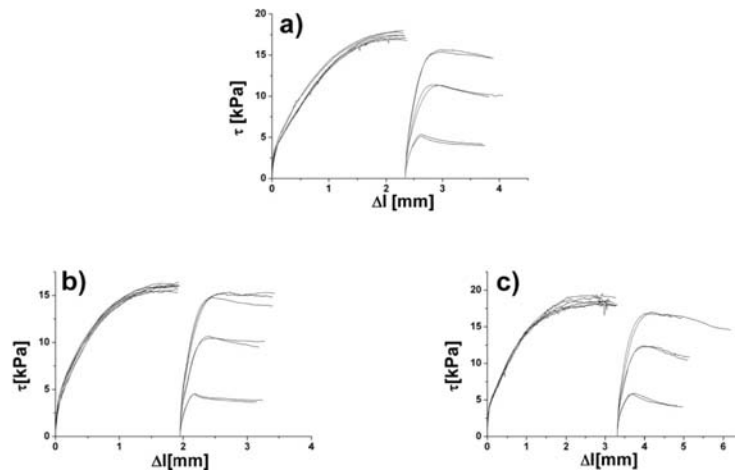
Otrzymane wartości kohezji, jak i wewnętrznego kąta ścinania w niewielkim stopniu różnią się od siebie dla próbek surowych i modyfikowanych, trudno więc wyciągnąć na ich

* Badania nie wykonywano dla próbki pasku.



Rys. 2. Zależność naprężeń normalnych od przesunięcia dla mączki
a) próbka surowa, b) M_18, c) M_SH15

Fig. 2. Comparison of tangent stress – shear displacement relationships obtained for meal
a) sample of a raw material, b) M_18 modified sample and c) M_SH15 modified sample



Rys. 3. Zależność naprężeń normalnych od przesunięcia dla piasku wapiennego
a) próbka surowa, b) P_18, c) P_SH15

Fig. 3. Comparison of tangent stress – shear displacement relationships obtained for lime sand
a) sample of a raw material, b) P_18 modified sample and c) P_SH15 modified sample

podstawie ogólne wnioski. Warto jednak zwrócić uwagę, że efekt modyfikacji odzwierciedla się w otrzymywanych wynikach. Dodatkowe testy ścinania, w warunkach różnej wilgotności, mogłyby rozszerzyć interpretację otrzymanych wyników. Badania takie są również planowane.

TABELA 2

Kohezja i kąt tarcia wewnętrzne dla pyłów surowych i modyfikowanych

TABLE 2

The cohesion and angle of internal friction calculated for test materials

| | Mączka surowa | M_18 | M_SH15 |
|---------------|---------------|------|--------|
| C [kPa] | 7,92 | 7,89 | 6,81 |
| φ [°] | 35,4 | 33,9 | 38,1 |
| | Piasek surowy | P_25 | P_SH15 |
| C [kPa] | 1,84 | 2,61 | 1,45 |
| φ [°] | 36,3 | 35,2 | 36,6 |

Podsumowanie

Wyniki otrzymane w pracy jednoznacznie wskazują, że modyfikowane materiały uzyskały właściwości hydrofobowe. Trudno jest jednak ocenić w jakim stopniu proces modyfikacji wpłynął na zmianę charakteru ich powierzchni. Liczbowe ujęcie tego zagadnienia wydawało się możliwe w przypadku wszystkich użytych w pracy metod badawczych. Bardzo niska wartość współczynnika SH dla próbki P_18 wskazuje na to, że metoda „film flotation”, choć przydatna do weryfikacji stopnia hydrofobizacji materiałów modyfikowanych za pomocą różnych modyfikatorów, jest bardzo czuła na stopień rozdrobnienia próbki. Ziarna o większych rozmiarach były zbyt ciężkie żeby mogły się utrzymywać na powierzchni cieczy znajdującej się w zbiorniku pomiarowym. Dodatkowo metoda „film flotation” wymaga użycia materiału wzorcowego. Dla proszków wapiennych był nim komercyjny pył przeciwwybuchowy.

Parametry otrzymane w wyniku przeprowadzenia testów ścinania są porównywalne dla próbek modyfikowanych i surowych. Najwyraźniej, pomimo zastosowania różnych modyfikatorów oraz sposobów przeprowadzenia samego procesu modyfikacji, zmiany właściwości reologicznych, wynikające ze zmiany charakteru powierzchni zhydrofobizowanych materiałów, nie były tak duże, aby można je było ująć jednoznacznie w sposób ilościowy. Jak już wspomniano wcześniej wydaje się, że prowadzenie tych samych badań w warunkach różnej wilgotności mogłoby rozszerzyć interpretację otrzymanych wyników.

Pomiar sił adhezji przeprowadzono tylko dla próbki piasku wapiennego. Proponowana metodyka pomiarowa z założenia może być stosowana tylko dla materiałów o takim stopniu rozdrobnienia, który umożliwia skomponowanie płaskiej powierzchni badawczej z pojedynczych ziaren. Fakt ten sam w sobie stanowi ograniczenie tej metody. Metodyka ma jednak tę zaletę, że można nią badać materiały modyfikowane w różny sposób, za pomocą różnych modyfikatorów. W trakcie badań okazało się, że zastosowanie płytki metalowej nie

pozwoiliło uzyskać znaczących wartości sił adhezji. Dopracowanie tej techniki charakteryzowania materiałów o właściwościach hydrofobowych wymaga przeprowadzenia opisanych badań na większej liczbie próbek. Wydaje się, że możliwe byłoby uzyskanie większych wartości sił gdyby ziarna były kontaktowane z płytkami wykonanymi z litego wapienia.

Wstępne wyniki badań uzyskane w tej pracy wskazują na możliwość liczbowego ujęcia zagadnienia stopnia hydrofobizacji materiałów modyfikowanych za pomocą różnych metod w przypadku wszystkich użytych w pracy technik badawczych. Dalsze badania w tym kierunku są przewidywane.

Praca prezentowana na Konferencji: „Paliwa – Energia – Ochrona Środowiska” (2009)

Pracę wykonano w ramach badań statutowych AGH-WEiP nr 11.11.210.125.

LITERATURA

- Buczek B., Vogt E., 2007 – A new method of production of non-explosive stone dusts. Twenty – Fourth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, PCC©2007, s. 1–9.
- Buczek B., Vogt E., 2006 – Hydrofobizacja pyłu wapiennego dla potrzeb górnictwa węglowego. *Ecological Chemistry and Engineering* 13/S4, s. 391–398.
- Dang-Vu T., Hupka J., 2005 – Characterization of porous materials by capillary rise method. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* t. 39, s. 47–65.
- Dutkiewicz E., 1998 – *Fizykochemia powierzchni*. Warszawa, WNT.
- European Standard CEN, 2003 – Eurocode1-Action on structures, Part 4: Actions on silos and tanks, C.9 Strength parameters: cohesion c and internal friction angle ϕ .
- Fuerstenau D.W., Williams M.C., 1987 – Characterization of hydrophobicity of particles by film flotation. *Colloids and Surfaces* t. 22, s. 87–91.
- Harnby N., Hawkins A.E. and Opalinski I., 1996 – *Trans IChemE*, 74, Measurement of the adhesional force between individual particles with moisture present. Part 2: A novel measurement technique, 616–626.
- Institution of Chemical Engineers, 1989 – Standard Shear Testing Technique for Particulate Solids Using the Jenike Shear Cell, ISBN No. 0-85295-232-5.
- Jenike A.W., 1964 – Storage and Flow of Solids, *Bull* 123, 53, 26, Eng. Expt. Sta. Utah State Univ.
- Molenda M., Montross M.D., Horabik J., Ross I.J., 2001 – Mechanical properties of granular feed ingredients. ASAE Int. Meeting, Sacramento, USA, Paper No 014019.
- Opaliński I., 2001 – Siły adhezji kapilarnej w materiałach rozdrobnionych. Mechanizm oddziaływania i modelowanie. *Inżynieria chemiczna i procesowa* t. 22, s. 99–121.
- Polska Norma PN-G-11020, 1974 – Pył kamienny przeciwybuchowy.
- Vogt E., Buczek B., 2007 – Rola i znaczenie pyłu wapiennego w systemie zabezpieczeń przeciwybuchowych w kopalniach węgla kamiennego, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 23, z. spec. 3, s. 235–242.

Słowa kluczowe

Pył wapienny, siła adhezji, test ścinania

Streszczenie

Materiały o właściwościach hydrofobowych są stosowane w wielu dziedzinach przemysłowych. Szczególnie szeroko są one używane w budownictwie, znajdują również bardziej specyficzne zastosowania, jak przykładowo hydrofobowy pył wapienny, który jest używany w charakterze czynnika przeciwwybuchowego w górnictwie węglowym. Proces hydrofobizacji ciał stałych charakteryzujących się dużą powierzchnią jest głównie przeprowadzany przez otaczanie powierzchni produktu stałego warstwą hydrofobową poprzez: malowanie, natryskiwanie, zanurzanie w kąpeli oraz dodatek specjalnych modyfikatorów podczas procesu produkcji. Metody te nie mogą być bezpośrednio stosowane do hydrofobizacji materiałów proszkowych. Również określenie właściwości modyfikowanych proszków jest trudniejsze niż określenie właściwości hydrofobowych ciał stałych o dużych powierzchniach. Jednakże uzyskanie takiej charakterystyki jest bardzo ważne. Znajomość właściwości umożliwia bowiem kontrolowanie przebiegu wielu procesów technologicznych oraz dostarcza wiedzy użytecznej podczas produkcji nowych materiałów.

W pracy do badań użyto pyłu wapiennego z Kopalni Wapienia w Czatkowicach. Surowiec ten jest dobrym materiałem do tego typu badań, gdyż istnieje możliwość porównania właściwości próbek modyfikowanych z właściwościami komercyjnego pyłu przeciwwybuchowego (PH) używanego w kopalniach w kraju.

Pył wodoodporny otrzymywano dwiema metodami (z fazy parowej oraz z roztworu silikonowego). Określenie stopnia hydrofobizacji otrzymanych próbek było jednym z ważniejszych problemów do rozwiązania podczas badań. Łatwo jest określić ten parametr w przypadku, gdy jako modyfikator jest używany kwas stearynowy, ponieważ Polska Norma (1994) definiuje odpowiednią metodę pomiarową. W przypadku próbki otrzymanej drugim sposobem autorzy musieli opracować nową metodę określenia stopnia hydrofobizacji. W tym celu użyto metody „film flotation” i zdefiniowano tzw. współczynnik hydrofobowości (SH). Współczynnik ten podaje, w jakim stopniu właściwości hydrofobowe modyfikowanych materiałów różnią się od właściwości hydrofobowych przeciwwybuchowego pyłu wapiennego (PH) w kontakcie z odpowiednimi roztworami alkoholu metylowego.

Dla grubszej frakcji pyłu wapiennego (0,385–0,400 mm) zostały wykonane pomiary siły adhezji. Zamieszczono wartości dla próbki modyfikowanej były zaniedbywalne. Natomiast dla próbki surowej siła adhezji pojawiła się przy wilgotności otoczenia równej 60% i wzrosła do wartości 0,008 N przy wilgotności równej 95%. To jest niewielka wartość siły, ale wykonane pomiary pokazują, że modyfikowany materiał traci swoje adhezyjne właściwości. Wydaje się, że pomiar sił adhezji mógłby być interesującym sposobem oceny stopnia hydrofobizacji materiałów modyfikowanych w różnorodny sposób, przy czym precyzyjna metoda wykonywania pomiarów powinna być opracowana.

Na frakcjach pyłu wapiennego zostały wykonane również testy ścinania. Wyniki uzyskiwane w tych testach są podstawą do projektowania urządzeń współpracujących z materiałami rozdrobnionymi. W pracy podjęto próbę zaadaptowania tych wyników do określenia stopnia hydrofobizacji. Testy ścinania wykonano zgodnie z wytycznymi zawartymi w Europejskiej Normie (2003). Na podstawie otrzymanych wyników obliczono kohezję i wewnętrzny kąt tarcia. Otrzymane wyniki są porównywalne dla wszystkich próbek, tak więc wyciągnięcie na ich podstawie ogólniejszych wniosków dotyczących stanu hydrofobizacji jest raczej trudne. Jednakże jest zauważalne, że sposób modyfikacji odzwierciedla się w tych wynikach.

INVESTIGATION OF SURFACE AND RHEOLOGY PROPERTIES OF MODIFIED LIME DUST

Key words

Lime dust, adhesion force, shear test

Abstract

Materials characterized by hydrophobic properties are used in many domains of industry. They are particularly applied in building industry. But they are also used more specifically. For example hydrophobized lime dust is generally used as an anti-explosive agent in coal mining industry.

The decrease in wettability of solids characterized by large surfaces is achieved by coating final products with a hydrophobic layer by means of painting, spraying or dipping bath or by the addition of special modifiers in the production process. In the case of powders we did not find it easy to apply those standard modification methods. The determination of modified powder characteristics is also more difficult than for bulk solids, but it is very important because it enables us to control the course of many processes and gives us the knowledge for the production of new materials

Lime dust from the Czatkowice Quarry of Lime was used as a raw material during research. It is a good agent for research because it is possible to compare the properties of samples modified in this work to the properties of anti-explosive lime dust (PH) used in mining industry in Poland. In this work two methods of hydrophobization (from vapour phase and from silicone solution) have been used in order to manufacture hydrophobized lime powder. One of the most important issues is the determination of the index of hydrophobization of samples. It is easy to determine this index when stearic acid is used as a modifier because there is a standard which defines it. In the case of the second method of powder hydrophobization the authors had to work out the method for determination of hydrophobization SH coefficient. The film flotation method was used for this purpose. The SH coefficient defines to what extent the hydrophobic properties of the obtained (P_SH15) sample are different from the hydrophobic properties of the commercial PH sample on contact with a suitable methanol solution. The film flotation method gives us the possibility of making the comparison of properties of samples modified in various ways.

We measured the adhesive force of the coarser lime grain fraction: 0.385–0.400 mm. The obtained results for modified material were neglected. For raw material the adhesive force appeared at humidity of about 60%, then grew to value of 0.008 N at humidity of 95%. It is rather a small force but measurements show that the modified material lost its adhesive properties. It seems that it could be an interesting method of testing the hydrophobization degree of samples modified in different ways. But a more precise method of taking the measurement should be developed in the future.

We performed shear tests. Data from shear tests is mainly an important basis for the design of bulk solids handling equipment. In this work, these results were also tried to be used as an index of hydrophobisation state. We used the shear tester which was made according to the European Standard. On the basis of shear tests we calculated the values of cohesion and angle of internal friction. Data from shear tests show that the effect of surface modification on powders flowability is similar so it is rather difficult to formulate general conclusions on the basis of shear test results, concerning the hydrophobization state of lime dust. However it is noticeable that the way of modification is reflected in it.

