

Właściwości wapieni i produktu ich dysocjacji termicznej

Część I. Wapienie

Properties of the limestones and of the product of their thermal dissociation

Part I. The limestones

1. Wstęp

Dotychczasowe badania dysocjacji termicznej wapieni wskazują na duży wpływ szeregu czynników na ten proces (1). Zarówno wielkość kryształitów kalcytu, porowatość wapieni jak i porowatość tlenku wapnia powstającego podczas kalcynacji, pęknięcia skurczowe, pęknięcia ziarnowe, pęknięcia międzyfazowe odgrywają ważną rolę w przyspieszeniu procesu dekarbonatyzacji (2). Dlatego podjęto badania tekstury wapieni i wapna z nich produkowanego w celu scharakteryzowania związków między nimi (3). W niniejszym artykule pokazane są związki między właściwościami wybranych wapieni, ich teksturą a teksturą wapna z nich otrzymywanego. Do badań wybrano trzy wapienie z polskich złóż wykorzystywanych przemysłowo do produkcji wapna. Są to: wapień formacji dewońskiej ze złoża w Trzuskawicy (wapień żywiecki), wapień formacji karbońskiej ze złoża w Czatkowicach (wapień dolnokarboński) i wapień jurajski ze złoża w Bukowej (wapień astartu). Niektóre właściwości tych wapieni znane są z literatury (4), przy czym właściwości tekstury wapieni i wapna wpływające w dużym stopniu na szybkość dysocjacji termicznej wapieni były dotychczas pomijane w literaturze przedmiotu.

Artykuł podzielono na dwie części. W części pierwszej scharakteryzowano właściwości wapieni znacznie wpływające na proces dekarbonatyzacji. W części drugiej przedstawiono właściwości tlenku wapnia, wpływające na intensywność transportu ditlenku węgla z frontu reakcji przez warstwę utworzonego produktu do atmosfery otaczającej dekarbonatyzowaną bryłę wapienia.

Cel badań był następujący:

- poznanie możliwych dróg dyfuzji ditlenku węgla podczas dysocjacji termicznej bryły wapienia zarówno w nagrzewanym wapieniu jak i w otaczającej go warstwie wapna,
- analiza dotychczasowych modeli matematycznych dekarbonatyzacji bryły wapienia w odniesieniu do transportu ditlenku węgla.

1. Introduction

The former investigations of the thermal dissociation of limestones show big impact of many factors on the process (1). Size of the calcite crystallites, porosity of limestones and porosity of lime producing during calcination, contraction cracks, grain cracks, as well as interface cracks play significant part in increasing the rate of calcination (2). Therefore investigations of textures of limestones and lime produced using the limestones are taken into consideration in order to characterize the relations between them (3) and the relations are shown in the paper. The three limestones originating from the Polish deposits, which are used for lime production, are chosen for the investigations. They are the Devonian limestone from the Trzuskawica deposit (the Givetian limestone), the Carboniferous limestone from the Czatkowice deposit (the Lower Carboniferous limestone) and the Jurassic limestone from the Bukowa deposit (the Middle Astartian limestone). Some properties of limestones are well – known from the literature (4), although properties of the texture the limestones and lime having the big impact on velocity of thermal decomposition of limestones are not taken into account in the literature of the subject up to the present.

The paper is divided into two parts. The properties of the limestones having big impact on thermal dissociation rate are characterized in the first part of the paper. The properties of lime influencing the intensity of carbon dioxide transport from reaction front through created lime layer of the calcined limestone lump to atmosphere surrounding are described in the second part of the paper.

The investigation targets are as follows:

- study of possible ways of carbon dioxide diffusion during thermal decomposition of a limestone lump both in heated unreacted core of limestone lump and in lime layer surrounding the core,
- analysis of the former carbon dioxide transportation models referring to thermal decomposition of a limestone lump.

2. Właściwości fizykochemiczne wybranych wapieni

2.1. Analiza chemiczna badanych wapieni

Analizę chemiczną wapieni wykonano zgodnie z normą PN – 76/B – 04350 „Kamień wapienny i wapno niegaszone oraz hydratyzowane – analiza chemiczna”, a wyniki zamieszczono w tablicy 1. Natomiast zawartości Na₂O, K₂O oznaczone zostały metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej, przy użyciu spektrometru ASA typu Hitachi Z200.

Wyniki analizy chemicznej wapieni przedstawione w tablicy 1 wskazują na dużą zawartość CaO wynoszącą ponad 55% i niewielką zawartość domieszek. Składy chemiczne wapienia dewońskiego i karbońskiego mieszczą się w granicach zawartości podawanych w literaturze (4). Natomiast w literaturze (4) brak jest analiz chemicznych wapieni astartu, do których zaliczany jest między innymi wapień eksploatowany w kamieniołomie w Bukowej.

Tablica 1 / Table 1

ANALIZA CHEMICZNA WAPIENI

CHEMICAL ANALYSIS OF LIMESTONES

LC – STRATA PRAŻENIA/ LOSS OF IGNITION, IR – CZĘŚCI NIEROZPUSZCZALNE/ INSOLUBLE RESIDUE, % MASOWY/ PERCENTAGE BY MASS)

Skala / Rock	LC*, %	SiO ₂ , %	IR, %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	CaO, %	MgO, %	SO ₃ , %	Na ₂ O, %	K ₂ O, %	Suma, %
wapień z Bukowej limestone from the Bukowa deposit	43,30	0,20	0,05	0,05	0,12	55,80	0,05	0,07	0,09	0,015	99,70
wapień z Czatkowic limestone from the Czatkowice deposit	43,10	0,66	0,14	0,14	0,25	55,30	0,10	0,13	0,10	0,021	99,80
wapień z Trzuskawicy limestone from the Trzuskawica deposit	42,90	0,77	0,28	0,22	0,40	55,30	0,12	0,11	0,11	0,040	99,97

* Uwaga/Note:

- wyznaczona w warunkach: 1000°C/1h / determined at 1000°C/1 h

- zawartość wilgoci (105°C) ujęta jest w stratach prażenia / content of humidity (105°C) is included in loss of ignition

2.2. Termogravimetria i termiczna analiza różnicowa wapieni

Celem analizy termicznej była identyfikacja składników wapienia ulegających dysocjacji termicznej w oparciu o skład gazów wydzielanych przez próbkę podczas ogrzewania. W pomiarach posłużono się symultaniczną termowagą z DTA firmy TA Instruments, model 2960 SDT. Doświadczenie prowadzono przy liniowym wzroście temperatury próbki z szybkością grzania 10°C/min., w atmosferze powietrza syntetycznego. Przyrząd był sprzężony z kwadropolowym spektrometrem masowym firmy Balzers, model ThermoStar 300, pozwalającym na analizę składu gazów (EGA) wydzielanych przez próbkę podczas ogrzewania. Przed wykonaniem pomiarów dokonano cechowania termopar Pt – PtRh wykorzystując w tym celu punkt topnienia spektralnie czystych metali: indu i glinu. Zastosowana w przyrządzie pozioma waga pomiarowa była kalibrowana przed pomiarami według instrukcji produ-

2. The physicochemical properties of the chosen limestones

2.1. Chemical analysis of the limestones

Chemical analysis of the limestones is performed according to the standard PN – 76/B – 04350 „Limestone and lime not slake and hydrated – chemical analysis” and the results are shown in table 1. Whereas the contents of Na₂O, K₂O are determined in accordance with atomic absorption spectrometry method using spectrometer ASA type Hitachi Z200.

The chemical analysis results of the limestones are shown in table 1. The content of CaO of more than 55% is very high and the content of the admixtures is low. The chemical compositions of the Devonian and Carboniferous limestones shown in table 1 are consistent with the chemical compositions included in literature (4). However, the chemical composition of the Middle Astartian limestone produced in the Bukowa quarry is not included in the literature (4).

2.2. Thermogravimetric and differential thermal analysis of the limestones

The identification of the components of the limestones which undergo thermal decomposition, is the target of thermal analysis performed by the analysis of the content of the gases liberated during heating of the limestone sample. The measurements are performed using the thermobalance TA Instruments SDT 2960 with simultaneous TG – DTA. The increase of sample temperature is linear and the rate of heating equals 10 °C/min. in synthetic air atmosphere. The thermobalance is connected with *quadrupole mass spectrometer* ThermoStar 300 from Balzers, which is used for analysis of evolved gases (EGA) during heating of the sample. The thermocouples Pt – PtRh are calibrated before the measurements using the melting point of spectrally pure indium and aluminium. Horizontal measurement balance applied in the apparatus was calibrated according to manufacturer instruction. The mass of

centa. Naczynka pomiarowe o kształcie cylindrycznym wykonane z platyny miały masę około 150 mg. Podczas pomiarów naczynko pomiarowe z próbką było otwarte (5, 6, 7). Przyrządy posiadają fabryczne oprogramowanie komputerowe do interpretacji wyników pomiarowych (8). Analizie termicznej poddano próbki wapienia rozdrobnionego. Wyniki analizy termograficznej próbki pokazano na rysunku 1. Na krzywej występuje tylko ubytek masy związany z dysocjacją CaCO_3 .

Natomiast na krzywej DTA (rysunek 2) obok pików związanego z dysocjacją CaCO_3 w wapieniu dewońskim ze złoża w Truskawicy występuje mały efekt endotermiczny, spowodowany odparowaniem wilgoci, który nie zaznaczył się na krzywej TG.

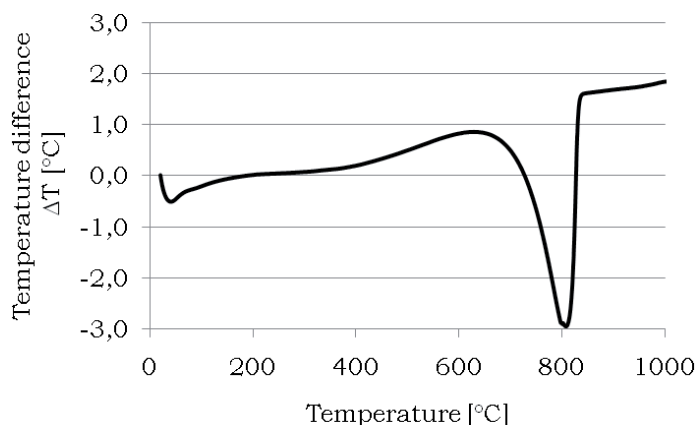
W przypadku próbki wapienia dewońskiego ze złoża w Truskawicy przeprowadzono także analizę gazów, o czym wspomniano wcześniej. Wyniki tej analizy zamieszczono na rysunku 3, na którym pokazano główne linie dla wody i ditlenku węgla. Wynik analizy EGA wykazał tylko obecność ditlenku węgla oraz śladową zawartość pary wodnej.

Przebieg analogicznych krzywych dla pozostałych badanych wapieni, czyli wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach oraz wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej był bardzo podobny do omówionych.

2.3. Analiza rentgenowska

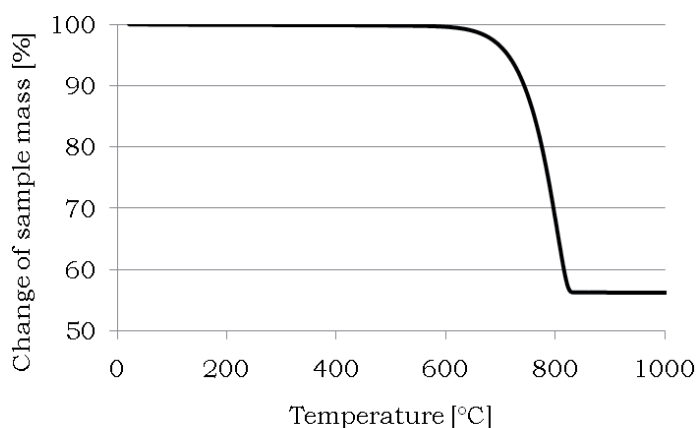
Analiza rentgenowska wapienia została wykonana przy użyciu dyfraktometru Philips PW 1050/70 z oprogramowaniem wspomagającym do analizy X'Pert HighScore z bazą danych PDF2.

Na rysunku 4 pokazano dyfraktogram rentgenowski wapienia dewońskiego ze złoża w Truskawicy. Na rentgenogramie występują piki pochodzące od kalcytu, dolomitu i kwarcu. W literaturze podaje się próg wykrywalności dolomitu wynoszący około 0,5% (9, 10). Jak widać z tabeli 1 zawartość tlenku magnezu otrzymana z analizy chemicznej ma najwyższą wartość w przypadku wapienia dewońskiego i wynosi 0,12% co w przeliczeniu na zawartość dolomitu daje wartość nieco większą od progu wykrywalności dolomitu. Na dyfraktogramie pojawił się refleks o wartości $d \cong 0,289 \text{ nm}$, co odpowiada najsilniejszej linii dyfrakcyjnej dolomitu $10\bar{1}4$ (10). Ba-



Rys. 2. DTA wapienia dewońskiego ze złoża w Truskawicy

Fig. 2. DTA of Devonian limestone of the Truskawica deposit



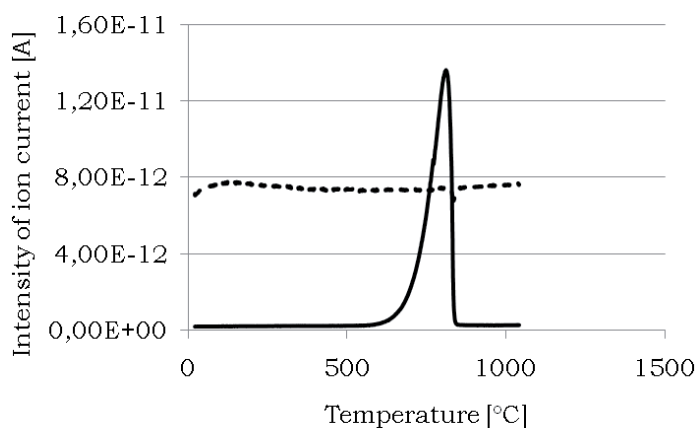
Rys. 1. Krzywa termogravimetryczna wapienia dewońskiego ze złoża w Truskawicy: zmiana masy próbki w funkcji temperatury

Fig. 1. Thermogravimetric curve of Devonian limestone of the Truskawica deposit: change of mass of sample vs. temperature

platinum cylindrical measuring vessels equal about 150 mg. The measuring vessel with the sample is opened during the measurement (5, 6, 7). The instruments are equipped with a software for interpretation of the measurement results (8). The thermal analysis is performed using a crushed sample of the limestones. The result of the thermogravimetric analysis of the sample is shown in figure 1. The decrease of the sample mass shown by the shape of the curve is connected with the thermal decomposition of CaCO_3 .

However, on the DTA curve (figure 2), beside the peak connected with thermal dissociation of CaCO_3 in the Devonian limestone of the Truskawica deposit, a small endothermic effect occurs, which is connected with vaporization of moisture. The effect is invisible on the TG curve.

In the case of the sample of the Devonian limestone of the Truskawica deposit the analysis of the gases liberated during heating is carried out too, as it is mentioned above. The results of the



Rys. 3. Analiza wydzielanych gazów (EGA) podczas dysocjacji termicznej wapienia dewońskiego ze złoża w Truskawicy: natężenie prądu jonowego w funkcji temperatury próbki; linia przerywana dla pary wodnej, linia ciągła dla ditlenku węgla

Fig. 3. Evolved gas analysis (EGA) during thermal dissociation of Devonian limestone of the Truskawica deposit: ion current intensity vs. temperature of sample; dashed line for water vapour, continuous line for carbon dioxide

danie składu fazowego przeprowadzone pomocą dyfraktometru rentgenowskiego wykazało, że w składzie tego wapienia kalcyt stanowi około 99%, a resztę przede wszystkim dolomit i kwarc.

Na rysunku 5 pokazano dyfraktogram rentgenowski próbki wapienia karbońskiego, ze złoża w Czatkowicach. Na dyfraktogramie obserwuje się piki pochodzące od kalcytu, kwarcu i dolomitu ankerytowego $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe}^{++})(\text{CO}_3)_2$ (11). Badanie wykazało, że w składzie fazowym tego wapienia zawartość kalcytu wynosi około 98%, dolomitu ankerytowego około 1%, a resztę stanowi przede wszystkim kwarc.

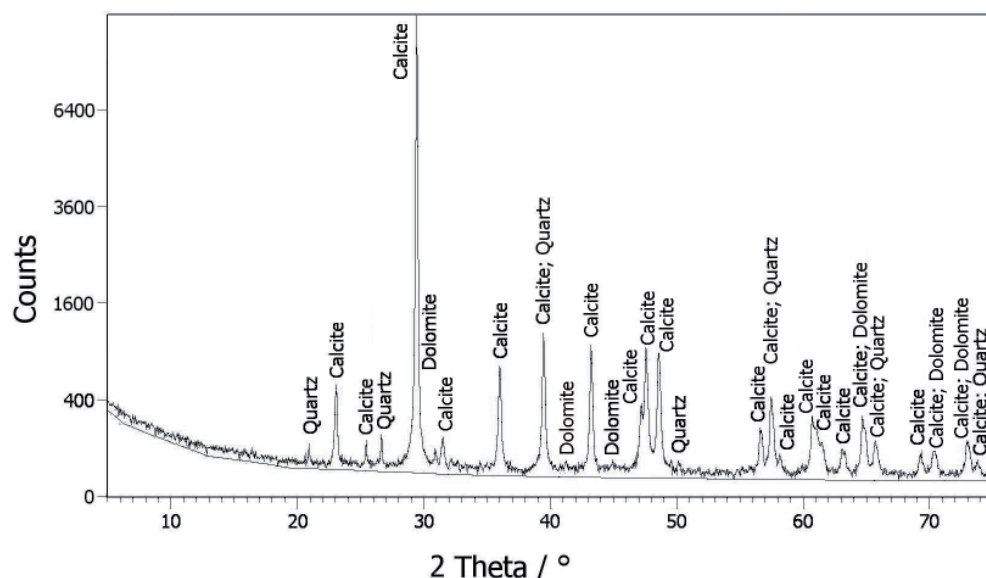
Z kolei na rysunku 6 pokazano dyfraktogram rentgenowski próbki wapienia jurajskiego, ze złoża w Bukowej. Na dyfraktogramie występują piki pochodzące od kalcytu i kwarcu; zawartość kalcytu wynosi około 99%, a resztę stanowi kwarc.

2.4. Mikrostruktury wapieni pod mikroskopem optycznym i skaningowym

Płytki cienkie próbek wapieni obserwowano w świetle przechodzącym przy skrzyżowanych polaroidach, pod mikroskopem optycznym Nikon ECLIPSE 50/POL. Mikrostruktury wapieni obserwowano również pod skaningowym mikroskopem elektronowym NOVA NANO SEM 200 firmy FEI.

Na obrazie mikrostruktury próbki wapienia dewońskiego przedstawionym na rysunku 7 starano się pokazać różną wielkość kryształów kalcytu, które są typowe dla tego wapienia. Zakres zmienności rozmiarów tych kryształów rozciąga się od osobników bardzo małych aż do kryształów o rozmiarach osiągających wielkość około 0,5 mm. W dużych kryształach kalcytu widoczne są polisyntetyczne zbliżenia. Kryształy te tworzą skupienia o wymiarach dochodzących do 1 mm lub grubokryształiczne żyły kalcytowe w wapieniu mikrytowym co jest widoczne na mikrofotografii (rysunek 7).

Na rysunku 8 pokazano także mikrostrukturę wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy pod elektronowym mikroskopem skaningowym. Mikrostrukturę tworzą ziarna o bar-



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski próbki wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy ($\text{CuK}\alpha$)

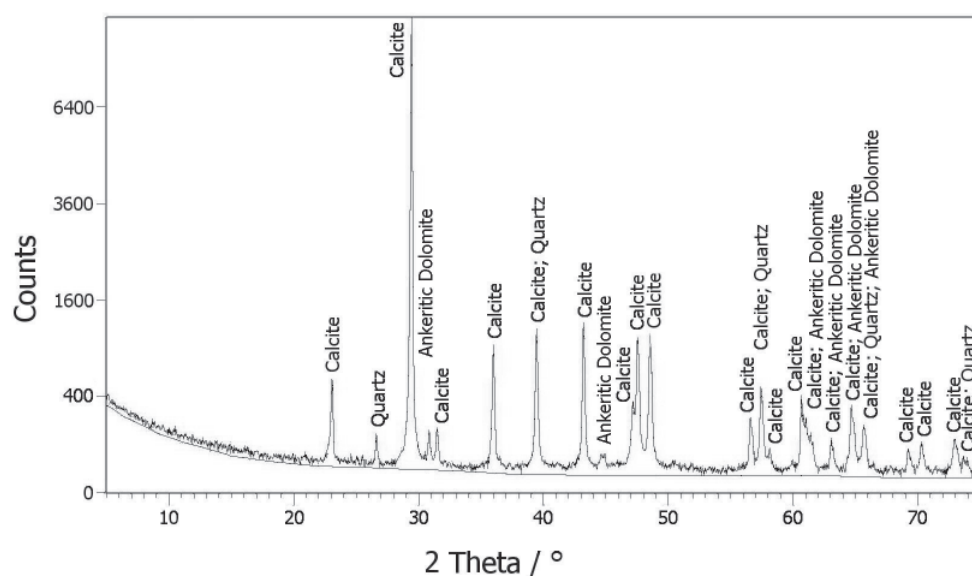
Fig. 4. X-ray diffraction pattern of Devonian limestone sample of the Trzuskawica deposit ($\text{CuK}\alpha$)

analysis are shown in figure 3. The main lines for water and carbon dioxide are shown in figure 3, only. The result of EGA analysis reveals the presence of carbon dioxide and trace concentration of water vapour.

The shape of the analogical plots for the remaining investigated limestones, i.e. the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit and the Jurassic limestone of the Bukowa deposit is very similar to shape of the plot discussed above.

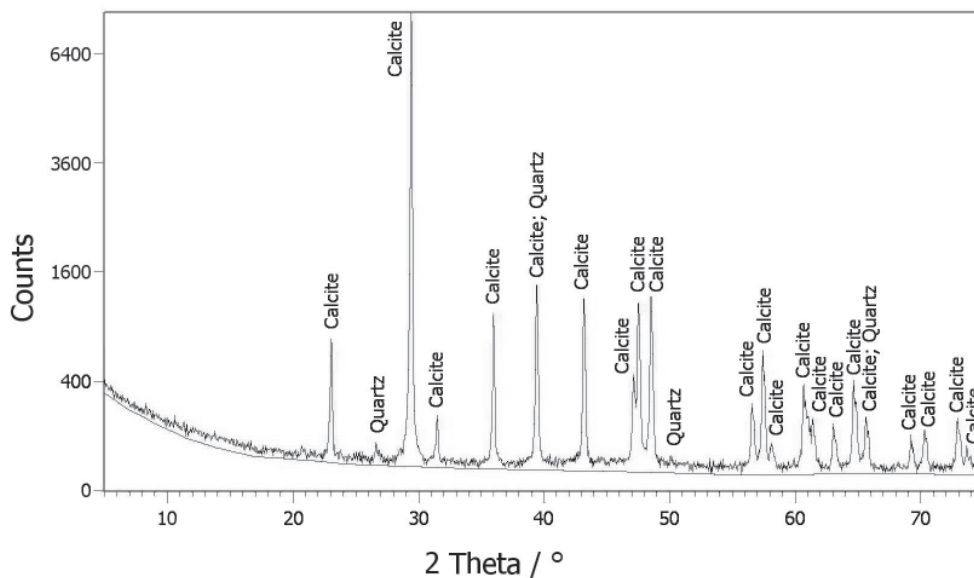
2.3. X – ray analysis of the limestones

X – ray analysis of the limestones is performed using diffractometer Philips PW 1050/70 with support software for analysis X'Pert HighScore with data base PDF2.



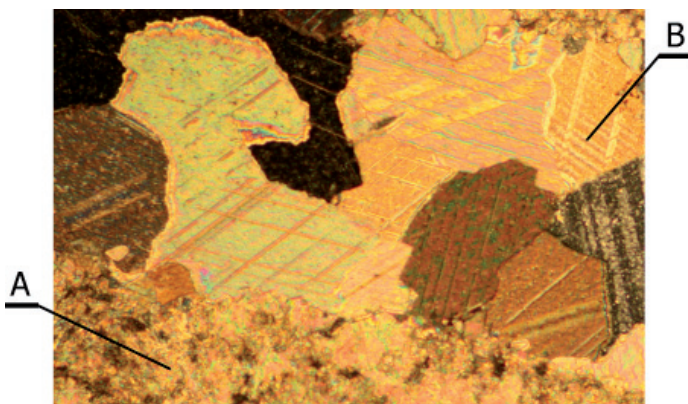
Rys. 5. Dyfraktogram rentgenowski próbki wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach ($\text{CuK}\alpha$)

Fig. 5. X – ray diffraction pattern of Carboniferous limestone sample of the Czatkowice deposit ($\text{CuK}\alpha$)



Rys. 6. Dyfraktogram rentgenowski próbki wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej (CuK α)

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of Jurassic limestone sample of the Bukowa deposit (CuK α)



Rys. 7. Mikrostruktura wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy w świetle przechodzącym przy skrzyżowanych polaroidach (pow. x10): A – wapień mikrytowy, B – żyła kalcytowa w wapieniu.

Fig. 7. Microstructure of Devonian limestone of the Trzuskawica deposit in transmitted light and crossed – polaroids (mag. x10): A – micritic limestone, B – calcite vein in limestone

dzo zróżnicowanym rozmiarze. Różnorodność rozmiarów ziaren kalcytu, a przede wszystkim obecność dużych ziaren kalcytu, jest przyczyną powstawania dróg szybkiej dyfuzji ditlenku węgla podczas dysocjacji wapieni, sprzyjających zwiększeniu szybkości dekarbonatyzacji wapienia.

Podobnie jak w przypadku wapienia dewońskiego mikrostruktura wapienia karbońskiego pokazana na rysunku 9 składa się z kryształów kalcytu o wymiarach charakterystycznych dla tego wapienia. Zakres ich zmienności rozciąga się od bardzo małych, aż do kalcytu gruboziarnistego, o rozmiarach dochodzących do 0,05 mm. Kryształy kalcytu tworzą żyłki o znacznych wymiarach liniowych, a w dużych kryształach kalcytu widoczne są polisyntetyczne zbliżnienia.

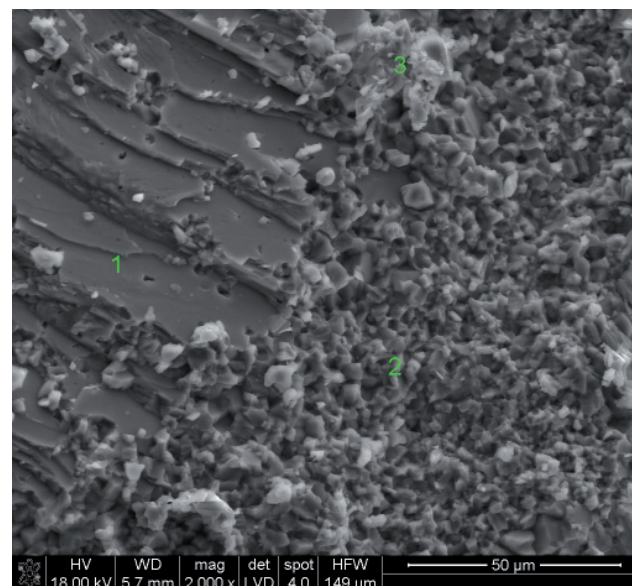
Z kolei na rysunku 10 pokazana jest mikrostruktura tego wapienia pod elektronowym mikroskopem skaningowym. Podobnie jak

X-ray diffraction pattern of the Devonian limestone sample of the Trzuskawica deposit is shown in figure 4. The peaks related to presence of calcite, dolomite and quartz are shown on the X-ray diffraction pattern. The detectability level of dolomite equals to about 0,5% according to the well - known data (9, 10). As it is shown in table 1, the content of magnesium oxide is the biggest in the case of the Devonian limestone and equals to 0,12% according to the result of the chemical analysis. The value after count of the content of dolomite in the limestone is a little bigger than the detectability level of dolomite. Then, the peak at the value $d \cong 0,289$ nm becomes visible and corresponds with the strongest X-ray diffraction line of dolomite 1014 (10).

The analysis of phase content of the limestone performed using X – ray diffractometer reveals calcite content of about 99%. The remaining phases are mainly dolomite and quartz.

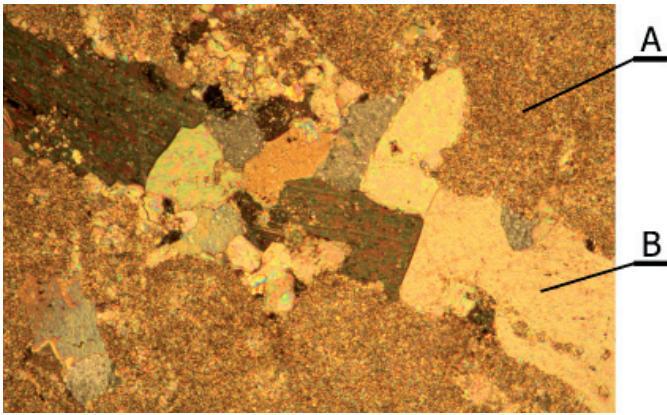
The X-ray diffraction pattern of a sample of the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit is shown in figure 5. The peaks related to the presence of calcite, quartz and ankeritic dolomite $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{++})(\text{CO}_3)_2$ (11) are visible on the X – ray diffraction pattern. The analysis of phase content of the limestone performed using X – ray diffractometer reveals calcite content of about 98%, ankeritic dolomite about 1%. The remaining phase is mainly quartz.

Next X – ray micrograph of the Jurassic limestone sample of the



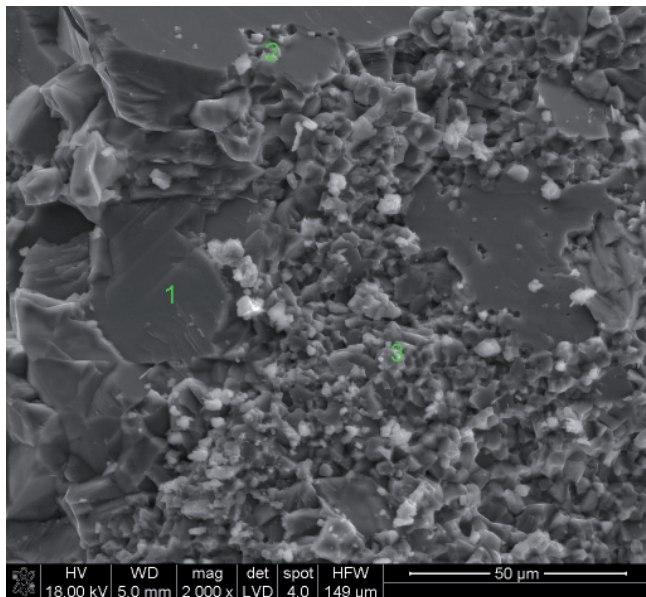
Rys. 8. Mikrostruktura wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy (SEM, pow. x2000)

Fig. 8. Microstructure of Devonian limestone of the Trzuskawica deposit (SEM, mag. x2000)



Rys. 9. Mikrostruktura wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach w świetle przechodzącym przy skrzyżowanych polaroidach (pow. x10): A – wapień mikrytowy, B – żyła kalcytowa w wapieniu.

Fig. 9. Microstructure of Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit in transmitted light and crossed – polaroids (mag. x10): A – micritic limestone, B – calcite vein in limestone.



Rys. 10. Mikrostruktura wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach (SEM, pow. x2000)

Fig. 10. Microstructure of Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit (SEM, mag. x2000)

to już zaznaczono w mikrostrukturze obserwuje się kryształy kalcytu o zróżnicowanych rozmiarach.

Na rysunku 11 pokazano przeciętny obraz mikrostruktury wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej. Według klasyfikacji Folka (12) można założyć, że wapień ten należy do grupy III, czyli wapieni mikrytowych, będących drobnoziarnistą skałą węglanową zawierającą mniej niż 10% składników allochemicznych, z widocznymi elementami szkieletowymi w masie mikrytowej (13). Allochemy według Folka to fragmenty mikrostruktury o wymiarze liniowym 0,5 mm lub więcej. Czarne fragmenty obrazu stanowią pustki w szczątkach organicznych, z całym zakresem wielkości kryształów kalcytu oraz widocznymi elementami szkieletowymi (biomikryt).

Bukowa deposit is shown in figure 6. The peaks related to the presence of calcite and quartz are visible on the X – ray diffraction micrograph. The analysis of phase content of the limestone performed using X – ray diffractometer reveals calcite content about 99%. The remaining phase is quartz.

2.4. Microstructures of the limestones

Thin plates of the samples of the limestones are observed in transmitted light and crossed – polaroids using optical microscope Nikon ECLIPSE 50/POL. Microstructures of the limestones are also investigated using scanning electron microscope NOVA NANO SEM 200 from FEI company.

The microstructure of the Devonian limestone is shown in figure 7. Various sizes of calcite grains are typical in the case of the limestone and therefore the view of the microstructure is shown in figure 7. The range of the variability of the calcite crystal size extends from the smallest grains up to the grains whose size equals about 0,5 mm. Polysynthetic twins are visible in calcite big crystals. Concentrations of the size up to 1 mm of coarse calcite crystals and calcite veins of coarse crystals in micritic limestone are visible in the microphotograph (figure 7).

A microstructure of the Devonian limestone of the Trzuskawica deposit observed using SEM is shown also in figure 8. The microstructure is formed by the calcite grains of various sizes. Diversity of calcite grain sizes and the presence of the big calcite grains are the reasons of creation of carbon dioxide fast diffusion ways during thermal decomposition of limestones and are conducive to an increase in the rate of thermal decomposition.

Similarly, as in the case of the Devonian limestone, a microstructure of the Carboniferous limestone is shown in figure 9. The microstructure consists of the calcite crystals with the sizes typical for the limestone. The range of the variability of the sizes of calcite crystals in the Carboniferous limestone extends from the smallest crystals up to coarse calcite with the crystal sizes up to 0,05 mm. Veins are formed by the coarse calcite and the linear sizes of the veins are considerable. Polysynthetic twins are visible in calcite big crystals.

A microstructure of the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit observed using SEM is also shown in figure 10. Similarly, calcite crystals of the various sizes are present in the microstructure as in the case of the formerly analyzed microstructure.

An average view of a microstructure of the Jurassic limestone of the Bukowa deposit is shown in figure 11. According to the Folk's classification (12) it is possible to assume, that the limestone belongs to the third group i.e. micritic limestones, which are fine-grain limestones with a content of allochemical components of less than 10% with visible skeletal elements in micritic mass (13). Allochems according to the Folk's classification, are fragments of microstructure whose linear size is about 0,5 mm or more. The black parts of the microstructure view are the voids in the organic

Na rysunku 12 pokazano mikrostrukturę tego wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej pod elektronowym mikroskopem skaningowym. W mikrostrukturze tego wapienia widoczne są drobne ziarna kalcytu o wymiarach około 1,5 μm oraz pory.

2.5. Gęstość helowa i porowatość

Porowatość całkowitą P_c , porowatość zamkniętą P_z , porowatość otwartą P_o oblicza się według następujących wzorów:

$$P_c = \left(\frac{\rho_r - \rho_p}{\rho_r} \right) \cdot 100\% \quad [1]$$

$$P_z = \left(\frac{\rho_r - \rho_{He}}{\rho_r} \right) \cdot 100\% \quad [2]$$

$$P_o = P_c - P_z \quad [3]$$

gdzie: ρ_{He} jest gęstością helową wyliczaną przez podzielenie masy próbki kawałkowej przez jej objętość będącą sumą objętości faz stałych oraz porów zamkniętych, ρ_r gęstością rzeczywistą wyliczaną przez podzielenie masy próbki rozdrobnionej przez objętość jej faz stałych, ρ_r gęstością pozorną wyznaczaną przez podzielenie masy próbki przez objętość próbki równą sumie objętości faz stałych i porów (14).

Objętość właściwą porów oblicza się ze wzoru:

$$V = \frac{\rho_r - \rho_p}{\rho_r \rho_p}, \text{ cm}^3/\text{g} \quad [4]$$

Gęstość wapieni wyznaczono metodą helową stosując piknometr helowy AccuPyc 1330, firmy Micromeritics. Objętość próbek wyznaczono używając czystego helu. Przed pomiarem próbki poddano wstępnej desorpcji przez dziesięciokrotne przepłukanie czystym helem. Dla każdej próbki wykonano pięć pomiarów. Wyniki pomiarów zebrane są w tablicy 2. Gęstość pozorną wyznaczono metodą proszkową stosując analizator gęstości GeoPyc 1360 firmy Micromeritics. Do oznaczenia gęstości pozornej użyto proszku DryFlo. Kalibrację przyrządu przeprowadzono stosując kształtki modelowe. Seria pomiarowa składała się z dziesięciu pomiarów, a wyniki pomiarów zebrane są również w tablicy 2. Wyniki analiz sumarycznej objętości makro i mezoporów oraz porowatości całkowitej badanych surowców zebrane są również w tablicy 2. Zamieszczone w tablicy 2 wyniki analiz gęstości, gęstości pozornej oraz porowatości całkowitej wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy mieszczą się w zakresach wartości odpowiednich właściwości fizycznych skał podawanych w literaturze (4). Natomiast nie znaleziono w literaturze właściwości fizycznych wapieni karbońskich i wapieni astartu.

2.6. Rozkład wielkości porów oznaczony metodą porozymetrii rtęciowej

Zbadano rozkład wielkości porów w próbkach skał stosując porozymetrię rtęciową. Pomiar przeprowadzono za pomocą porozymetru POROSIMETER 2000, firmy Carlo Erba. Wyniki pomiarów średniej średnicy promienia porów D_p wynosiły: 1100 nm dla wa-

remains with the whole range of the calcite crystals and visible skeletal elements (biomicrite).

A microstructure of the Jurassic limestone of the Bukowa deposit observed using SEM is also shown in figure 12. Fine – crystal calcite of about 1,5 μm in size and pores are visible in the microstructure.

2.5. Densities and porosity of the limestones

Total porosity P_c , closed porosity P_z , open porosity P_o are calculated using the formulas shown below:

$$P_c = \left(\frac{\rho_r - \rho_p}{\rho_r} \right) \cdot 100\% \quad [1]$$

$$P_z = \left(\frac{\rho_r - \rho_{He}}{\rho_r} \right) \cdot 100\% \quad [2]$$

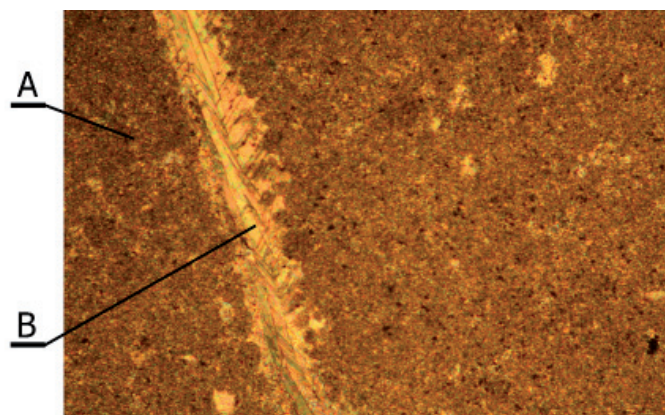
$$P_o = P_c - P_z \quad [3]$$

where: ρ_{He} is helium density calculated as the ratio of grain sample mass divided by its volume, which consists of the solid phases volume and the volume of closed pores, ρ_r is skeletal density calculated as the ratio of crushed sample mass divided by volume of the solid phases, ρ_r is bulk density calculated as the ratio of sample mass divided by volume of the sample, which equals to the solid phases volume and the volume of pores (14).

Specific pore volume is calculated according to the formula below:

$$V = \frac{\rho_r - \rho_p}{\rho_r \rho_p}, \text{ cm}^3/\text{g} \quad [4]$$

Density of the limestones is determined using helium method and applying helium pycnometer AccuPyc 1330 from Micromeritics Instrument Corporation. Volume of the samples is determined using pure helium. The samples are desorbed applying ten times pure helium rinsed before the measurements. Five measurements are done for every sample. The measurement results



Rys. 11. Mikrostruktura wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej w świetle przechodzącym przy skrzyżowanych polaroidach (pow. x10): A – wapień mikrytowy, B – biomicryt.

Fig. 11. Microstructure of Jurassic limestone of the Bukowa deposit in transmitted light and crossed – polaroids (mag. x10): A – micritic limestone, B – biomicrite.

Tablica 2 / Table 2

GĘSTOŚĆ HELOWA, RZECZYWISTA, POZORNA, POROWATOŚĆ CAŁKOWITA, OBJĘTOŚĆ PORÓW I POROWATOŚĆ ZAMKNIĘTA WYBRANYCH WAPIENI

HELIUM, SPECIFIC AND BULK DENSITY, TOTAL POROSITY, PORE VOLUME, CLOSED POROSITY OF THE LIMESTONES

Właściwości	Wapień dewoński Limestone of the Trzuskawica deposit		Wapień karboński Limestone of the Czatkowice deposit		Wapień jurajski Limestone of the Bukowa deposit	
	Wartość	SD	Wartość	SD	Wartość	SD
Gęstość helowa / Helium density ρ_{He} , g/cm ³ (próbka kawałkowa) / piece sample)	2,7071	0,0004	2,7038	0,0006	2,6981	0,0015
Gęstość rzeczywista / Skeletal density, ρ_r , g/cm ³ (próbka przesiana przez sito 0,063 mm / crushed sample sieved using 0,063 mm screen).	2,7086	0,0005	2,7101	0,0013	2,7115	0,0013
Gęstość pozorna / Bulk density, ρ_p , g/cm ³	2,6718	0,0087	2,6907	0,0070	2,2751	0,0117
Objętość właściwa porów / Specific pore volume, V , cm ³ /g	0,0051		0,0027		0,0707	
Porowatość całkowita / Total porosity, P_c , %	1,4		0,7		16,1	
Porowatość zamknięta / Closed porosity, P_z , %	0,1		0,2		0,5	

Uwaga / Note: SD – odchylenie standardowe / standard deviation)

pienia dewońskiego, 1440 nm dla wapienia karbońskiego i 830 nm w przypadku wapienia jurajskiego. Na rysunkach 13 – 18 przedstawiono krzywe kumulacyjne rozkładów objętości porów badanych wapieni oraz krzywe przyrostu objętości porów, liczonej na jednostkę względnego przyrostu średnicy porów, w funkcji średnicy porów. Porównanie krzywych kumulacyjnych wskazuje na różny rozkład objętości porów w próbkach trzech wapieni.

Skumulowaną objętość porów w funkcji ich średnicy, próbkę wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy pokazano na rysunku 13. Z krzywej wynika, że pory w próbce są zawarte w zakresie od około 0,2 μm do 10 μm , czyli należą do makroporów według klasyfikacji IUPAC (15). Według tej klasyfikacji do makroporów zalicza się pory o średnicy większej od 50 nm [0,05 μm]. W wapieniu tym nie znaleziono mezoporów przy użyciu porozymetrii rtęciowej. Jest to dobrze widoczne na rysunku 14. Charakter rozkładu udziału objętościowego porów jest dwumodalny, o modach wynoszących około 300 nm i 4500 nm.

Skumulowaną objętość porów w funkcji ich średnicy dla próbki wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach przedstawiono na rysunku 15. Z przebiegu krzywej widać, że wapień ten zawiera pory o średnicach w zakresie około 0,3 μm do około 10 μm , czyli makropory podobnie jak wapień dewoński z Trzuskawicy. Również w tym wapieniu nie stwierdzono występowania mezoporów, co potwierdza to krzywa na rysunku 16. Rozkład udziału objętościowego porów jest również dwumodalny o modach wynoszących blisko 400 nm i nieco ponad 1200 nm.

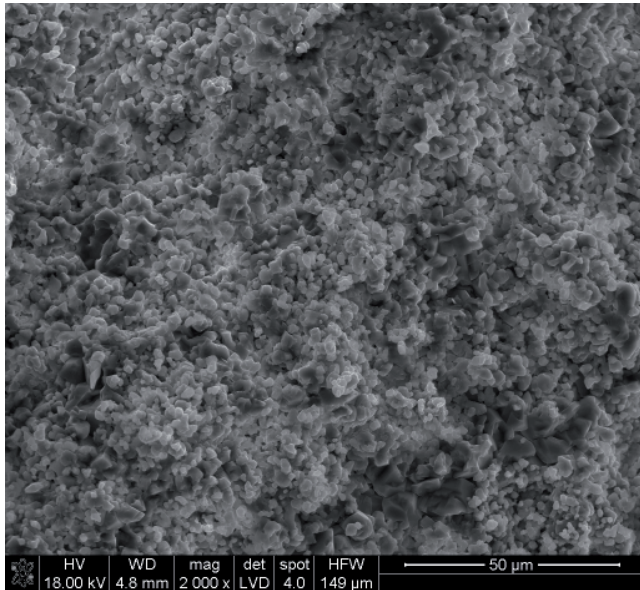
Porowatość próbki wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej jest inna niż w przypadku omówionych wapieni. Skumulowaną objętość porów w funkcji ich średnicy przedstawiono na rysunku 17. Z przebiegu krzywej widać, że średnice porów w tym wapieniu mieszczą

are shown in table 2. Bulk density is determined using powder method applying envelope density analyzer GeoPyc 1360 from Micromeritics Instrument Corporation. The powder Dry Flo is used for determination of bulk density. The apparatus calibration is performed using standardized moulds. Measuring series consists of ten measurements and the results are shown in table 2, also. The results of macropores and mesopores total volume analysis and total porosity of the tested limestones are shown in table 2, as well. The skeletal and bulk densities results and total porosity analysis results of the Devonian limestone of the Trzuskawica deposit are contained in the adequate physical properties ranges of the rocks given in the reference (4). The physical properties of the Carboniferous limestones and the Middle Astartian limestones are not described in literature.

2.6. Pore sizes distribution of limestone determined using mercury porosimetry

The limestone samples have been studied for pore size distribution applying mercury porosimetry method. The measurements have been performed applying POROSIMETER 2000 from Carlo Erba.

The measurement results of average pore dimension D_p are as follows: 1100 nm in the case of the Devonian limestone of the Trzuskawica deposit, 1440 nm for the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit and 830 nm for the Jurassic limestone of the Bukowa deposit. The cumulative curves of the pore volume distributions and the curves of the pore volume increase calculated on relative increase pore dimension unit vs. pore dimension for the investigated limestones are shown in figures 13 – 18. The comparison of the cumulative curves reveals various pore volume distribution in the three samples of the limestones.

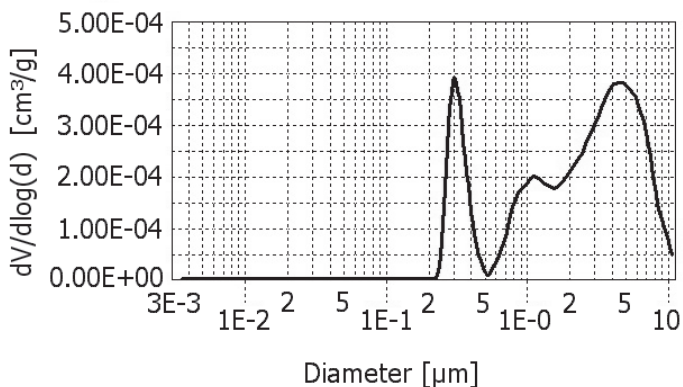


Rys. 12. Mikrostruktura wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej (SEM, pow. x2000)

Fig. 12. Microstructure of Jurassic limestone of the Bukowa deposit (SEM, mag. x2000)

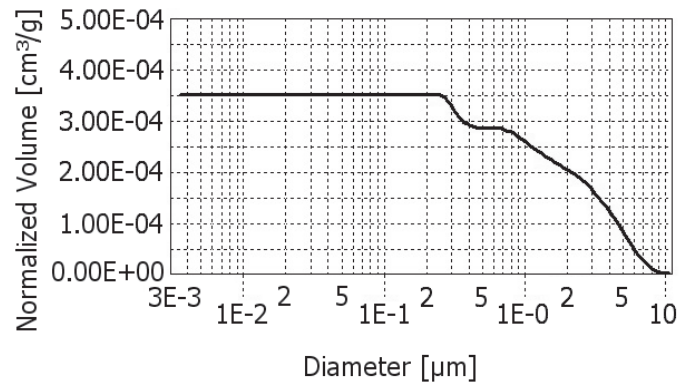
się w szerokim zakresie od około 0,1 µm do około 10 µm, czyli są także makroporami. Jak widać z przebiegu krzywej pokazanej na rysunku 18 porozymetria rtęciowa nie wykazywała w tym wapieniu obecności mezoporów. Rozkład udziału objętościowego porów jest jednomodalny o modzie wynoszącej około 1100 nm.

Podsumowując pomiary porowatości badanych wapieni wykonane za pomocą porozymetrii rtęciowej warto podkreślić bardzo dużą skumulowaną objętość porów w przypadku wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej w porównaniu z badanymi wapieniami dewońskim i karbońskim. Skumulowana objętość porów wapienia jurajskiego jest o dwa rzędy wielkości większa od skumulowanej objętości porów w dwóch pozostałych wapieniach. Wyniki te są zgodne z wynikami porowatości całkowitej zamieszczonymi w tabeli 2, które wskazują na ponad dziesięciokrotnie większą objętość porów w wapieniu jurajskim ze złoża w Bukowej, w porównaniu z porowatością pozostałych dwóch badanych wapieni.



Rys. 14. Próbką wapienia dewońskiego ze złoża w Truskawicy: udział objętościowy porów w funkcji ich średnicy

Fig. 14. Sample of Devonian limestone of the Truskawica deposit: volume fraction of pores vs. their dimension

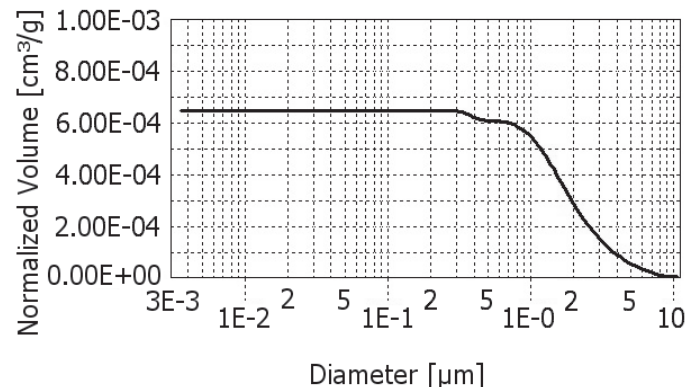


Rys. 13. Próbką wapienia dewońskiego ze złoża w Truskawicy: skumulowana objętość porów w funkcji ich średnicy

Fig. 13. Sample of Devonian limestone of the Truskawica deposit: normalized pore volume vs. their dimension

Cumulative pore volume vs. pore dimension in the case of the Devonian limestone of the Truskawica deposit is shown on figure 13. The limestone sample pore dimensions are in the range from about 0,2 mm up to 10 mm as it is seen from the shape of the curve. It means that they belong to macropores according to IUPAC classification (15). According to the classification dimension of macropores is greater than 50 nm [0,05 µm]. Mesopores are not found in the limestone sample using mercury porosimetry. It is visible very well on figure 14. The distribution of pore volume fraction is bimodal and the modes equal 300 nm and 4500 nm.

Cumulative pore volume vs. pore dimension in the case of the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit is shown on figure 15. The limestone sample pore dimensions are contained in the range from about 0,3 µm up to 10 µm as it is seen from the shape of the curve. It means that they belong to macropores as it is in the case of the limestone described above. Mesopores are not found in the limestone sample, either. It is confirmed by the shape of the curve visible on figure 16. The distribution of pore volume fraction is bimodal again and the modes equal about 400 nm and a little more than 1200 nm.



Rys. 15. Próbką wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach: skumulowana objętość porów w funkcji ich średnicy

Fig. 15. Sample of Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit: normalized pore volume vs. their dimension

2.7. Histerezy adsorpcji

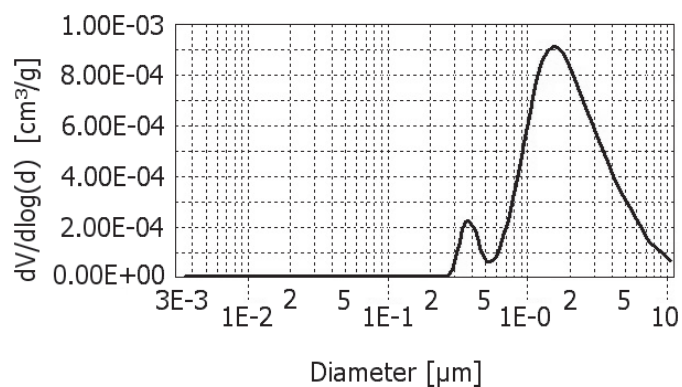
Postać histerezy adsorpcji służyć może między innymi do oceny kształtu porów występujących w badanej próbce (15). Z kolei wielkość strumienia ditlenku węgla przepływającego w trakcie dysocjacji przez warstwę wapienia i tlenku wapnia utworzonego na dekarbonatyzowanej bryle wapienia zależy również od kształtu i wielkości przekroju poprzecznego porów (16-20). Równocześnie ma to wpływ na szybkość dekarbonatyzacji. Dlatego kształt i wielkość porów występujących w wapieniu stanowią ważny czynnik określający czas niezbędny do jego dekarbonatyzacji w pewnych warunkach termicznych. Do pomiaru histerezy adsorpcji oraz powierzchni BET użyto analizatora ASAP 2010 wykorzystującego azot jako adsorbat.

Chociaż wapień dewoński ze złoża w Truskawicy ma małą porowatość całkowitą wynoszącą około 1,4% (tablica 2) to jednak zmierzona pętla histerezy adsorpcji próbki tego wapienia pokazana na rysunku 19 jest dobrze uformowana. Jej kształt świadczy o występowaniu w badanym wapieniu porów o kształcie szczelinowym (3, 15). Powierzchnia BET tej próbki wynosi około 1,47 m²/g.

Znacznie mniejsza pętla histerezy adsorpcyjnej występuje w przypadku wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach (rysunek 20). Z przebiegu pętli wynika jak niewiele adsorbentu jest zaadsorbowane w porach tego wapienia. Porowatość całkowita wapienia ze złoża w Czatkowicach jest mniejsza w porównaniu z porowatością całkowitą wapienia ze złoża w Truskawicy i wynosi około 0,7%, a z krzywej na rysunku 13 wynika, że pory tego wapienia mają przede wszystkim bardzo duże średnice. Warto podkreślić znacznie mniejszą powierzchnię BET wapienia ze złoża w Czatkowicach w stosunku do wapienia ze złoża w Truskawicy. Powierzchnia BET tej próbki wynosi około 0,19 m²/g.

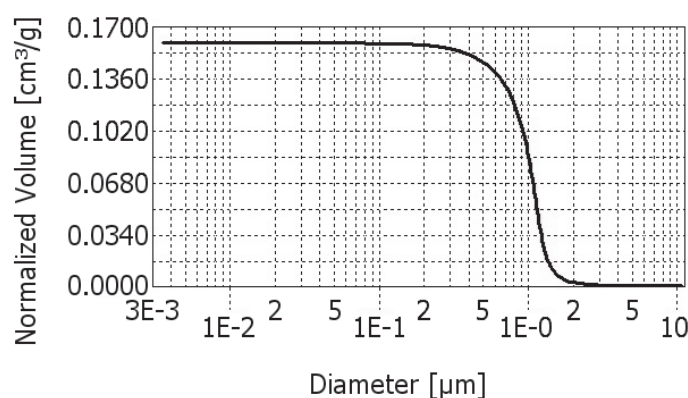
W przypadku próbki wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej pętla histerezy adsorpcyjnej praktycznie nie występuje, co pokazano na rysunku 21. Izotermy adsorpcji i desorpcji przebiegają bardzo blisko siebie co świadczy o niewielkiej adsorpcji adsorbentu w porach wapienia. Powierzchnia BET tej próbki wynosi około 0,23 m²/g. Zauważa się zbliżone wartości powierzchni BET w przypadku wapienia karbońskiego i jurajskiego, przy nieporównywalnie większej porowatości całkowitej wapienia jurajskiego, wynoszącej około 16,1 %. Jednak, jak to wynika z krzywych pokazanych na rysunkach 17 i 18, w wapieniu tym występują pory o dużych średnicach, w których na ogół nie zachodzi kondensacja kapilarna (21-26).

Do modelowania dekarbonatyzacji wapienia stosuje się założenia modelu kurczącego się rdzenia (15) w modelu procesowym (16). Podstawową właściwością modelu kurczącego się rdzenia jest brak porowatości rdzenia i przyjęcie, że front reakcji rozciąga się na powierzchni sfery o zmniejszającym się promieniu. Jak widać z wyżej opisanych właściwości wapienia nie można zakładać, że rdzeń kalcynowanego ziarna wapienia jest nieporowaty biorąc pod uwagę naturalną porowatość wapienia i powstawanie nowych dróg dyfuzji ditlenku węgla, na skutek pęknięcia dużych zia-



Rys. 16. Próbką wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach: udział objętościowy porów w funkcji ich średnicy

Fig. 16. Sample of Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit: volume fraction of pores vs. their dimension

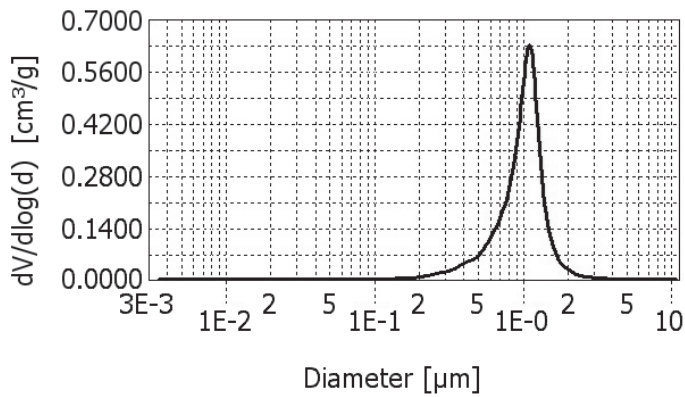


Rys. 17. Próbką wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej: skumulowana objętość porów w funkcji ich średnicy

Fig. 17. Sample of Jurassic limestone of the Bukowa deposit: normalized pore volume vs. their dimension

The porosity of the Jurassic limestone of the Bukowa deposit differs significantly in comparison with the above described porosity of the limestones. Cumulated pore volume vs. pore dimension is shown on figure 17. The pore dimensions of the limestone sample are contained in the wide range from about 0,1 µm up to about 10 µm as it is seen from the shape of the curve, i.e. they are macropores, too. As it is seen from the shape of the curve shown on figure 18, mesopores are not found in the limestone sample using mercury porosimetry. The pore volume fraction distribution is unimodal and the mode equals 1100 nm.

Summarizing the results of the porosity measurement of the investigated limestones using mercury porosimetry, it is worthy to notice the big value of the cumulated pore volume in the case of the Jurassic limestone of the Bukowa deposit in comparison with the porosity of the other investigated limestones. The cumulated pore volume of the limestone of the Bukowa deposit is two orders of magnitude higher than the cumulated pore volume of the limestones of the Truskawica and Czatkowice deposits. The results agree with the total porosity results shown in table 2, which show more than ten times higher pore volume in the Jurassic limestone sample in comparison with the porosities of the other limestones.



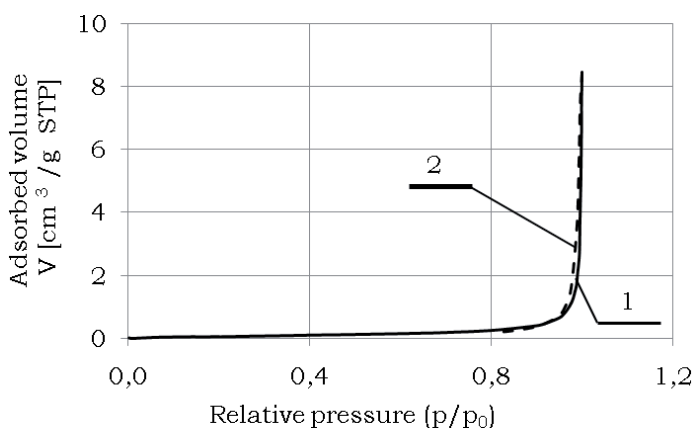
Rys. 18. Próbkę wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej: udział objętościowy porów w funkcji ich średnicy

Fig. 18. Sample of Jurassic limestone of the Bukowa deposit: volume fraction of pores vs. their dimension

ren kalcytu podczas nagrzewania. Z drugiej strony w modelu procesowym stosuje się efektywny współczynnik transportu ditlenku węgla przez tlenek wapnia wytworzony podczas dekarbonatyzacji, który uwzględnia strumień ditlenku węgla powstający w rdzeniu reagującego ziarna wapienia.

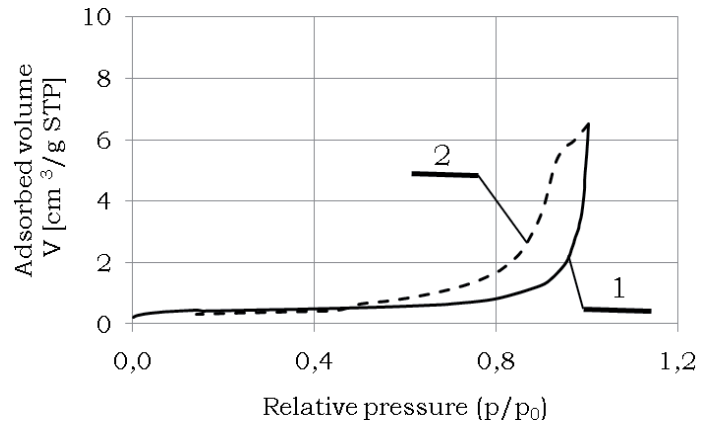
Z kolei w modelu reagującego ziarna wapienia (17) zakłada się porowatość rdzenia, ale nie uwzględnia się jej zmian podczas kalcynacji ziarna. Dlatego współczynnik dyfuzji ditlenku węgla w porach rdzenia ziarna stosowany w układzie równań w tym modelu nie oddaje zmienności przepływu ditlenku węgla ulegającego przemianom od dyfuzji Knudsena do przepływu lepkiego.

Natomiast w modelu dekarbonatyzacji wapienia z poruszającą się granicą reakcyjną (19) pomija się porowatość rdzenia ziarna wapienia ulegającego dysocjacji. Natomiast wytworzony w rdzeniu strumień ditlenku węgla uwzględnia się przy doświadczalnym wyznaczeniu wartości przepuszczalności właściwej warstwy wytworzonego tlenku wapnia. Jednym z równań modelowych jest równanie Darcy'ego, w którym stosuje się wyznaczoną doświadczalnie wartość przepuszczalności właściwej tlenku wapnia w celu zbilansowania transportowanego strumienia ditlenku węgla.



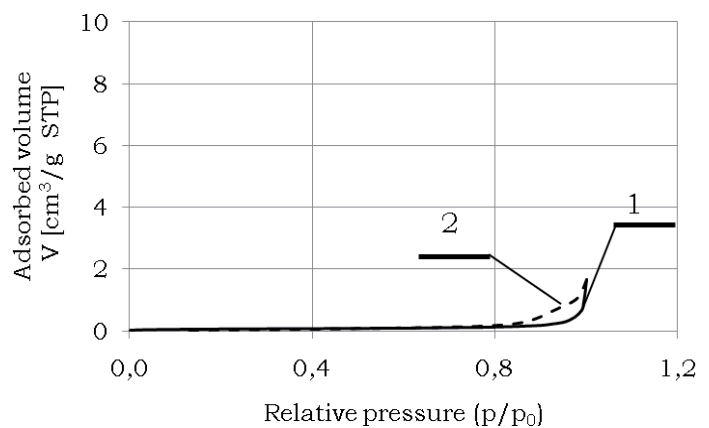
Rys. 21. Próbkę wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej: histereza adsorpcji; 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 21. Sample of Jurassic limestone of the Bukowa deposit: adsorption hysteresis loop: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm



Rys. 19. Próbkę wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy: histereza adsorpcji; 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 19. Sample of Devonian limestone of the Trzuskawica deposit: adsorption hysteresis loop: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm



Rys. 20. Próbkę wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach: histereza adsorpcji; 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 20. Sample of Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit: adsorption hysteresis loop: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

2.7. Adsorption hysteresis

The shape of adsorption hysteresis may be applied among other to estimation of the shape of pores existing in solids (15). The value of carbon dioxide flux flowing during thermal decomposition of limestones through lime layer formed in the calcined limestone lump depends on the shape and size of the cross section of the pores (16, 17, 18, 19, 20). Simultaneously, the shapes and sizes of the pores have a significant impact on the rate of the calcination. Therefore, the shape and the pore sizes existing in limestones are the parameters determining time of limestone calcination in given thermal conditions. The analyzer ASAP 2010 using nitrogen as adsorbate is applied for determination of the adsorption isotherms and BET surface area.

Though total porosity of the Devonian limestone of the Trzuskawica deposit is small and equals 1,4% (table 2), the measured adsorption hysteresis loop for the limestone sample is very well shaped as it is seen in figure 19. The shape of the adsorption hysteresis loop testified to slit shaped pores occurring in the limestone (3, 15). BET surface area of the sample equals about 1,47 m²/g.

3. Wnioski

1. Uzyskane w badaniach wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

Porowatość całkowita wapieni pochodzących z różnych okresów geologicznych jest zmienna i wynosi:

- około 1,4% w przypadku wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy (wapień żywecki),
- około 0,7% w przypadku wapienia formacji karbońskiej ze złoża w Czatkowicach (wapień dolnokarboński),
- około 16,1% w przypadku wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej (wapień astartu).

2. W próbkach badanych wapieni dewońskiego, karbońskiego i jurajskiego pory mieszczą się w przedziale od około 0,1 – 0,2 μm do 10 μm . Nie występują w nich mezopory.
3. W badanych próbkach wapieni występują także różnej wielkości kryształy kalcytu: kryształy te w wapieniu dewońskim mają rozmiary mieszczące się w dużym zakresie od małych do bardzo dużych. Także w wapieniu karbońskim wymiary kryształów kalcytu mieszczą się w szerokim zakresie i występują osobniki o średnicy 0,05 mm tworzące skupienia o wymiarach 1 mm. Te duże kryształy powodują podczas dekarbonatyzacji powstawanie szybkich dróg dyfuzji CO_2 . Natomiast w próbce wapienia jurajskiego występują tylko małe kryształy kalcytu.
4. Uzyskane wyniki badań mają duże znaczenie w modelowaniu matematycznym dekarbonatyzacji wapienia, w którym należy uwzględnić zmienną porowatość rdzenia dekarbonatyzowanej bryły, rozrzut wymiarów ziaren kalcytu i brać pod uwagę strumień ditlenku węgla wytworzony w rdzeniu bryły.
5. Ze względu na tworzenie się dróg szybkiej dyfuzji w rdzeniu dekarbonatyzowanego wapienia do modelowania procesu dekarbonatyzacji nie powinno się stosować modelu kurczącego się rdzenia.

Podziękowanie

Składam podziękowania Panu Profesorowi Wiesławowi Kurdowskiemu za merytoryczną dyskusję nad treścią artykułu.

Praca niniejsza została sfinansowana z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego zarejestrowanego w Akademii Górniczo-Hutniczej pod nr 18.18.160.977.

Literatura / References

1. Boynton, R.S.; Chemistry and technology of lime and limestone; John Wiley and Sons Inc.; New York, London, Sydney, 1966; pp. 132-164.
2. Lech, R.; Thermal Decomposition of Limestone: Part 2 - Influence of Contraction, Phase Composition, Phase Concentrations and Heating on calcination Time; Sil. Ind.; vol 71, N° 7 – 8 (2006); pp. 110-114.
3. Lech, R.; Porosity of the limestones and lime; CWB; nr 1; 2011; pp. 30-43.
4. Kozłowski, S.; Surowce skalne Polski; Wyd. Geologiczne; Warszawa 1986; pp. 153-154, 158, 168.

Significantly smaller adsorption hysteresis loop is measured in the case of the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit (figure 20). The shape of the loop shows very small quantity of adsorbate adsorbed in the pores of the limestone. The total porosity of the limestone from the Czatkowice deposit is smaller in comparison with total porosity of the limestone from the Trzuskawica deposit and equals about 0,7%. On the other hand, it is seen from the shape of the curve on figure 13 that the pore dimensions of the limestone are very big. It is worthy to notice that BET surface area of the limestone from the Czatkowice deposit is significantly smaller in comparison with BET surface area of the sample of limestone from the Trzuskawica deposit. BET surface area of the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit equals about 0,19 m^2/g .

In principle, an adsorption hysteresis loop does not occur in the case of the Jurassic limestone of the Bukowa deposit, as it is shown in figure 21. The adsorption and desorption isotherms are very close and it is a proof of small adsorption of adsorbate in pores of the limestone. BET surface area of the sample equals about 0,23 m^2/g . The BET surface area of the Carboniferous limestone and the Jurassic limestone are very similar and simultaneously the total porosity of the Jurassic limestone is uncomparably bigger and equals about 16,1%. However, the dimensions of the pores existing in the limestone are very big, as it is seen from the curves shown on figures 17 and 18 and capillary condensation does not occur in such pores (21-26).

The assumption of the shrinking core model (15) are applied to modeling of limestone lump thermal decomposition using the process model (16). The fundamental assumptions of the shrinking core model are: core of a reacting grain is not porous and reaction front is a spherical surface with decreased radius. As it is seen from the properties of limestones described above the assumption referring to lack of core porosity is not true taking into consideration the natural porosity of limestones and a creation of new ways of carbon dioxide fast diffusion due to cracks of coarse calcite crystals during heating. On the other hand in the process model an effective coefficient of carbon dioxide transport through lime layer created due to calcination is applied in the model equations. Therefore carbon dioxide flux created in the core of calcined limestone lump is taken into account.

Then porosity of core is assumed in the reacting particle model (17), but the changes of the porosity due to heating are not taken into account in the model equations. Therefore carbon dioxide diffusion coefficient in the core pores of reacting grain applied in the set of the model equations does not depend on the change of kind of carbon dioxide flow from Knudsen diffusion to viscous flow.

Whereas core porosity of limestone calcined grain is neglected in the moving boundary model of limestone thermal dissociation (19). But the carbon dioxide flux created in the grain core is taken into account in experimental determination of specific permeability of lime layer surrounding the core. The Darcy's equation is in the set of the model equations (19) and experimentally determined specific

5. Schultze, D.; Termiczna analiza różnicowa; PWN; Warszawa 1974, pp. 204-206.

6. Małecki, A.; Wpływ różnych czynników na wyniki pomiarów DTA/DSC/TG; III Szkoła Analizy Termicznej; Zakopane; kwiecień 2002, pp. 77-113.

7. Małecki, A.; Prochowska – Klich B.; Interpretacja wyników pomiarów w termicznej analizie różnicowej (DTA); II Szkoła Analizy Termicznej; Zakopane; wrzesień 1998, pp. 1-23.

8. Universal analysis – Operator's manual; TA Instruments; February 1997; New Castle, DE; pp. 6-34 + 6-36.

9. Gawęł, A.; Wyszomirski, P.; Analiza rentgenograficzna; w Kościówko H., Wyrwicki R. (red.); Metodyka badań kopalni ilastych; Państwowy Instytut Geologiczny; Warszawa – Wrocław, 1996, pp. 76-80.

10. Wyszomirski, P.; Galos, K.; Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego; AGH UWND; Kraków 2007, pp. 32, 185.

11. Bolewski, A.; Manecki, A.; Mineralogia szczegółowa; Wyd. PAE; Warszawa 1993, pp. 209.

12. Kozłowski, K.; Łapot, W.; Petrografia skał osadowych; Uniw. Śląski; Katowice 1989, pp. 192-194.

13. Ryka, W.; Maliszewska, A.; Słownik petrograficzny; Wyd. Geologiczne; Warszawa, 1991, pp. 231.

14. The Micro Report, 4th Quarter 1995, **Vol. 6**, no. 1, pp. 1, 2.

15. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T.; Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity; *Pure&Appl. Chem.*; **vol. 57**, no. 4, 1985, pp. 603-619.

16. Burghardt, A.; Bartelmus, G.; Inżynieria reaktorów chemicznych; t.II; Reaktory dla układów heterogenicznych; Wyd. Naukowe PWN; Warszawa 2001, pp. 96-116, 334-335.

17. Seidel, G.; Huckauf, H.; Stark, J.; Technologie des ciments, chaux, plâtre; Edit. Septima; Paris 1980, pp. 34-38.

18. Khinast J., Krammer G.F., Brunner Ch., Staudinger G.; Decomposition of limestone: the influence of CO₂ and particle size on the reaction rate; *Chem. Eng. Sc.*, **51** (1996), pp. 623-634.

19. Mason, E.A.; Malinauskas, A.P.; Gas transport in porous media: the dusty-gas model; Elsevier; Amsterdam 1983, pp. 30-72.

20. Lech, R.; Termiczny rozkład wapieni: transport masy i ciepła; *Ceramika*, **vol. 105**, 2008, PTC, pp. 83-88.

21. Adamson, A.W.; Gast, A.P.; Physical chemistry of surfaces; John Wiley & Sons, Inc.; 1997; pp. 6-8, 53-55, 662-672.

22. Cohan, L.H.; Sorption hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces; *J. Am.Chem.Soc.*; **60** (1938), pp. 433-435.

23. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P.; The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms; *J.Am.Chem.Soc.*; **vol. 73** (1951), pp. 373-380.

24. Lecloux, A.J.; Texture of catalysts; in Anderson, J.R.; Boudart, M. (eds.); *Catalysis Science and Technology*; vol. 2; Springer – Verlag; Berlin 1981; pp. 171-230.

25. Coasne, B.; Grosman, A.; Ortega, C.; Simon, M.; Adsorption in noninterconnected pores open at one or at both ends: a reconsideration of the origin of the hysteresis phenomenon; *Phys. Rev. Letters*; **vol. 88**, no 25 (2002), pp. 256102 - 1+4.

26. Sonwane, C.G.; Bhatia, S.K.; Adsorption in mesopores: A molecular – continuum model with application to MCM – 41; *Chem.Eng.Sc.*, **vol. 53**, no 17(1998), pp. 3143-3156.

permeability of lime layer is used in the equation. Therefore carbon dioxide flux flowing through the lime layer is balanced.

3. Conclusions

The results of investigations results can be summarized by the following conclusions:

- 1) Total porosity of limestones originating from various geological periods is variable and equal:
 - about 1,4% in the case of the Devonian limestone of the Trzuskawica deposit (the Givetian limestone),
 - about 0,7% in the case of the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit (the Lower Carboniferous limestone),
 - about 16,1% in the case of the Jurassic limestone of the Bukowa deposit (the Middle Astartian limestone).
- 2) Pore dimensions of the investigated limestones, originating from the Devonian, Carboniferous and Jurassic geological periods, are contained in the range from about 0,1 – 0,2 μm up to 10 μm. Mesopores are not found in the limestone samples.
- 3) The investigated limestones contain of various sizes calcite crystals. Sizes of calcite grains in the case of the Trzuskawica deposit limestone are very different and change from fine grained calcite up to coarse crystals. Sizes of calcite crystals in the case of the Czatkowice deposit are in very wide range. Dimensions of individual calcite crystals occurring in the limestone achieve sizes about 0,05 mm and are present in conglomerates whose dimensions are about 1 mm. Coarse calcite crystals are the source of carbon dioxide fast diffusion ways, during calcination. Whereas sample of limestone of the Bukowa deposit is composed of fine calcite crystals, only.
- 4) Above mentioned investigation results are very significant in mathematical modeling of limestone thermal decomposition. Variability of core porosity of limestone grains and variability of grain sizes of calcite crystals influencing the carbon dioxide flux generated in core due to heating should be taken into account in mathematical modeling of thermal dissociation of limestones.
- 5) Due to creation of fast diffusion ways of carbon dioxide in core of calcined limestone grain the shrinking core model is not valid in mathematical modeling of thermal decomposition of limestones.

Acknowledgement

I thank Professor Wiesław Kurdowski for fruitful discussions of the contents of the paper and careful reading of the manuscript.

Moreover, I thank Polish Ministry Of Science and Higher Education for financial support in the form of grant recorded in AGH University of Science and Technology under the registration number 18.18.160.977.