

Badanie właściwości dolomitów z trzech złóż, przeznaczonych do przemysłowego stosowania

The examination of the properties of dolomites from three deposits, used in the different industries

1. Wstęp

Dysocjacja termiczna dolomitów jest stosowana w przemyśle ceramicznym, szklarskim, chemicznym, spożywczym, hutnictwie i produkcji materiałów ogniotrwałych oraz rolnictwie czy produkcji magnezu metalicznego. Model matematyczny procesu dysocjacji termicznej dolomitów jest narzędziem optymalizacji tego procesu.

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości trzech dolomitów stosowanych w różnych przemysłach, a pochodzących ze złóż w Ołdrzychowicach (region dolnośląski), Winnej (region świętokrzyski) oraz Brudzowicach (region śląsko-krakowski). Poznanie właściwości tych dolomitów jest potrzebna do weryfikacji wyników otrzymywanych w oparciu o model matematyczny dysocjacji termicznej dolomitu.

Dolomity ołdrzychowickie występują w utworach prekambriu i dolnego paleozoiku. Są skałami grubo- i średniokrystalicznymi, o bardzo małej porowatości. Biała odmiana tego dolomitu stosowana jest między innymi w przemyśle chemicznym i szklarskim (1–3). W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań właściwości odmiany białej tego dolomitu.

Dolomity ze złoża Brudzowice pochodzą między innymi z okresu dewońskiego (żywet). Są to wysokiej czystości dolomity ciemnoszare, twarde, zbite, silnie bitumiczne (0,055% mas.), średniokrystaliczne (1, 4). Wykazują przeciętną zawartość MgO, około 20%. Porowatość otwarta mieści się w przedziale od 2,0 % dla zwartego dolomitu mikroziarnistego do 21,2 % w przypadku dolomitu gruboziarnistego (1, 4). Do badań wybrano próbki z okresu żywetu.

Dolomity ze złoża Winna pochodzą z okresu dewońskiego (eifel, dolny żywet). Dolomity eiflu są zwarte, drobnokrystaliczne, margliste. Wyróżniają się większą zawartością krzemionki (SiO₂) i Al₂O₃ (1, 4). Na ogół dolomity żywetu są zwarte, drobno- lub średnio krystaliczne z widocznym sparytem. Do badań wybrano próbki z okresu eiflu.

1. Introduction

The dissociation of dolomites takes place in ceramic, chemical, glass, food industry, as well as in the manufacturing of refractories, in metallurgy, in agriculture or in the production of metallic magnesium. The mathematical model of thermal dissociation of dolomite is a tool for the optimization of this process.

The properties of the three following dolomite materials from the deposits in the three regions are presented:

- Dolomite from Ołdrzychowice (Lower Silesia),
- Dolomite from Winna (Świętokrzyskie Mountains),
- Dolomite from Brudzowice (Silesia and Kraków area).

The exact description of parameters relating to these dolomite materials is necessary for verification of the results obtained basing on the mathematical model of thermal dissociation of dolomite.

Dolomites from Ołdrzychowice occur in the Pre-Cambrian and lower Palaeozoic formations. These are the rock of coarse and medium crystallinity and very low porosity. The white modification is used in chemical and glass industry (1–3). In the presented work the data relating to this white dolomite are given.

Dolomite from Brudzowice are derived from Devonian period. These are the dark – grey formations of high purity, strongly bituminous (55% by mass), with medium degree of crystallinity (1, 4). The mean MgO content is about 20%. The open porosity is in the range from 2.0% for the compact microcrystalline to 21.2% in case of coarse grained material (1, 4). The samples from Givetian era were taken to the experiments.

Dolomites from Winna deposit are derived from Devonian period (Eifelian, lower Givetian). The first ones, subjected to the experiments, are compact, of fine crystallinity, with marl. The silica and alumina content is higher (1, 4). The second ones are compact, of fine or medium crystallinity with sparite.

2. Właściwości fizykochemiczne i mikrostruktura

2.1. Skład chemiczny

Oznaczono skład chemiczny dolomitów zgodnie z normą PN – 76/B – 04350 „Kamień wapienny i wapno niegaszone oraz hydratyzowane – analiza chemiczna” oraz PN – BN/83/6731-15 „Cement - Kontrola międzyoperacyjna - Metody analizy chemicznej surowców”. Oznaczenie krzemionki wykonano według drugiej normy wykonano ze względu na pełne rozтворzenia próbek. Wyniki analiz zamieszczono w tablicy 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY DOLOMITÓW, % MASOWE

CHEMICAL COMPOSITION OF DOLOMITES (% BY MASS)

(LOI – strata prażenia, IR – części nierozpuszczalne, insoluble)

Dolomit	LOI*, %	SiO ₂ + IR**	SiO ₂ + IR***	IR**	IR****	SO ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Suma**
Óldrzychowice	44,60	2,26	3,32	2,76	2,98	0,04	30,34	19,83	0,24	1,62	99,99
Brudzowice	47,24	0,08	0,52	1,22	0,68	0,07	31,16	20,79	0,12	0,08	99,98
Winna	44,58	2,67	3,27	3,81	3,52	0,04	32,39	17,81	0,48	1,38	99,95

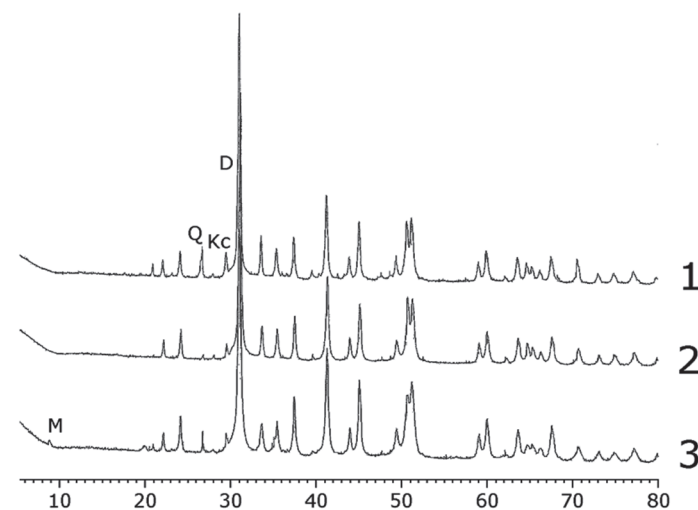
* w 1000°C

** według PN-76/B-04350

*** według PN-BN/83/6731-15

**** według PN-EN 196-2:2006, pkt. 9

Wyniki analiz chemicznych pokazują, że dolomit Óldrzychowice ma zawartości CaO MgO bliskie do teoretycznych, które wynoszą odpowiednio 30,4% oraz 21,9% (5). Biała odmiana dolomitu z Óldrzychowic jest surowcem najwyższej jakości. Dolomit dewoński z Brudzowic jest wysokiej czystości i ma najmniejszą zawartość SiO₂. Należy podkreślić, że składy chemiczne wszystkich dolomitów przypadają w zakresach zmienności składników znanych z literatury (1 – 5).



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie dolomitów: 1 – Óldrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna. D – dolomit, Kc – kalcyt, Q – kwarc, M – mika lub hydromika

Fig. 1 XRD patterns of dolomites: 1 – Óldrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna. D – dolomite, Kc – calcite, Q – quartz, M – mica or hydromica

2. Physicochemical properties and microstructure

2.1. Chemical composition

The chemical composition was determined according to the PN – 76/B – 04350 standard: „Limestone, quick lime and hydrated lime – chemical analysis” and PN – BN/83/6731-15 „Cement – inter-operation control – chemical analysis of raw materials”. The determination of silica content was performed according to the second standard mentioned above because of the full digestion of samples. The results are given in Table 1.

As one can see in Table 1 in the dolomite sample from Óldrzychowice the CaO and MgO contents are close to theoretical values, being 30.4% and 21.9% respectively (5). The white modification of dolomite from Óldrzychowice can be considered as a raw material of excellent quality. The Devonian dolomite from Brudzowice reveals high purity, with the lowest SiO₂ content. One should underline that the chemical composition of the all dolomite materials in this study is inside the variability ranges known from literature (1 – 5).

2.2. Mineral composition

The X-Ray diffractometer X'Pert PRO MPD with high temperature PANalytical B.V. equipment was used. The results of XRD analysis using the Rietveld procedure are listed in Table 2.

In Fig. 1 the XRD pattern are plotted; the peaks corresponding to particular components are marked. The results correspond well with the literature data (5 – 7).

2.3. Differential thermal analysis

Differential thermal analysis of dolomite samples was done with help of SDT 2960 TA Instruments thermoanalyser (TG and DTA), connected with a quadrupole gas analyser (EGA analysis) ThermoStar Balzers GSD300, at heating rate 10°C/min.

The two types of samples were subjected to the measurements: the powdered ones with the fineness below 40 µm and the cylindrical with 5.5 mm diameter and height 2 mm, cut off from the pieces of rocks (9).

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD MINERALNY DOLOMITÓW OZNACZONY METODĄ DYFRAKTOMETRII RENTGENOWSKIEJ

MINERAL COMPOSITION OF DOLOMITES ACCORDING TO THE X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS

Dolomit Dolomite sample	Minerał Component	Udział masowy, % % by mass	Błąd standardowy Standard deviation
Odrzychowice	dolomit dolomite	99,1	± 0,3
	kalcyt calcite	0,9	± 0,1
Brudzowice	dolomit dolomite	98,8	± 0,2
	kalcyt calcite	0,9	± 0,1
	kwarc quartz	0,3	± 0,1
Winna	dolomit dolomite	97,3	± 0,1
	kalcyt calcite	1,0	± 0,1
	kwarc quartz	0,7	± 0,1
	mika względnie hydromika mica or hydromica	0,9	± 0,1

2.2. Skład mineralny

Stosowano dyfraktometr rentgenowski X'Pert PRO MPD z przystawką wysokotemperaturową firmy PANalytical B.V. W tabelicy 2 zestawiono składy fazowe badanych dolomitów stosując metodę Rietvela.

Na rysunku 1 pokazano dyfraktogramy rentgenowskie trzech dolomitów, z zaznaczeniem refleksów poszczególnych minerałów. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi (5 – 7).

2.3. Analiza termiczna

Analizę termiczną próbek dolomitów wykonano przy użyciu analizatora SDT 2960 firmy TA Instruments (analiza TG i DTA), sprzężonego z kwadrupolowym analizatorem gazowym (analiza EGA) ThermoStar GSD300 Firmy Balzers. Stosowano wzrost temperatury wynoszącym 10°C/min.

Zastosowano dwa rodzaje próbek: sproszkowane o uziarnieniu mniejszym od 40 µm oraz próbek walcowych o średnicy około 5,5 mm i wysokości około 2 mm, otrzymanych przez wycięcie z badanej skały (9).

Pomiary wykonywano w atmosferze powietrza syntetycznego, zawierającego dokładnie 79% objętościowych N₂ i 21% O₂ oraz w mieszaninie tego powietrza z dodatkiem 45% CO₂.

The measurements were performed in the atmosphere of synthetic air, containing 79% N₂ and 21% O₂ by volume. The measurements in this atmosphere enriched with 45% CO₂ were also done.

In Fig. 2 the DTA curves of powdered samples heated in the synthetic air are shown; in Fig. 3 – the curves collected in the mixture of gases.

One should underline that the cylindrical samples reveal different temperature of the end of dissociation, which is about 120 – 130 K higher than for the powdered ones. Presumably this is the consequence of hampered CO₂ diffusion in the case of cylindrical samples.

The curves attributed to the loss of mass, shown in Figs. 2 and 3, superposed on the line of temperature growth, reveal the retarded dissociation of dolomite in such a way that the two stages of reaction appear. One of them corresponds to the decomposition of magnesium carbonate and the second one to the decomposition of calcium carbonate. As one could expect, this is the consequence of the increased CO₂ partial pressure in the atmosphere of heating chamber.

In Figs. 4 and 5 the DTA curves of powdered dolomite samples heated in air and in the mixture of gases are shown. As one could expect, the increased CO₂ partial pressure in the atmosphere of heating chamber resulted in separation of peaks corresponding to the two stages of dolomite decarbonation [Fig. 5]. Simultaneously the second stage occurs at significantly higher temperature.

As it results from the analysis of gases evolved during decarbonation of dolomites, only the CO₂ is observed with no other components. Therefore one can find that this is mica, not hydromica present in dolomite from Winna [Fig. 1].

In order to detect the organic compounds, for example lignin or subbituminous coal the measurements in the helium atmosphere were done. Only the presence of carbon dioxide was proved as a gaseous product.

2.4. Microstructure of dolomites

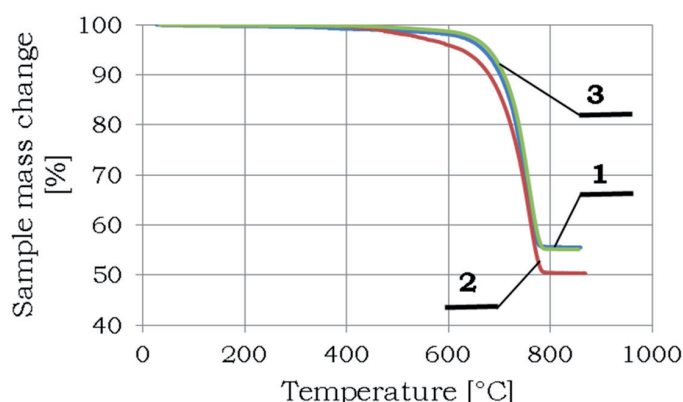
The microscopic observations of thin polished sections prepared at standard thickness about 0.02 mm in transmitted light were carried out with the help of Nikon Eclipse 50iPOL microscope.

The microstructure of dolomite from Odrzychowice is presented in Fig.6. The sample is compact with ordered elongated dolomite grains. The twinning of crystals are well visible; the crystals attain about 0.5 mm. The smallest ones are about order of magnitude small than the biggest ones.

The microstructure of Devonian dolomite from Brudzowice is shown in Fig. 7. The sample is compact, however the crystals are substantially bigger than the ones in dolomite from Odrzychowice (see Figs. 6 and 7).

The microstructure of dolomite from Winna [Fig. 8] reveals the variability of crystal size, from the biggest ones attaining about

Na rysunku 2 pokazano krzywe termogravimetryczne próbek sproszkowanych, analizowanych w atmosferze powietrza, a na rysunku 3 w mieszaninie gazów.



Rys. 2. Krzywe termograficzne, próbki sproszkowane, powietrze syntetyczne. Dolomity: 1 – Oldrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna

Fig. 2. Thermogravimetric curves of powdered samples heated in the synthetic air. Dolomites: 1 – Oldrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna

Trzeba podkreślić, że w przypadku próbek walcowych różniła się przede wszystkim temperatura końca dysocjacji, która była o około 120 – 130 K wyższa, niż próbek sproszkowanych. Prawdopodobna przyczyna polegała na utrudnionej dyfuzji CO₂ w przypadku próbki walcowej.

Porównanie krzywych ubytku masy próbek pokazanych na rysunkach 2 i 3 ze wzrostem temperatury uwidacznia spowolnienie procesu dysocjacji termicznej dolomitu, przejawiające się w wyraźnym zróżnicowaniu dwóch etapów reakcji; rozkładu węglanu magnezu, a następnie wapnia. Jest to wynik wzrostu ciśnienia

Tablica 3 / Table 3

GĘSTOŚĆ HELOWA, POZORNA, OBJĘTOŚĆ WŁAŚCIWA PORÓW, POROWATOŚĆ CAŁKOWITA, POWIERZCHNIA BET, OBJĘTOŚĆ MEZOPORÓW I OBJĘTOŚĆ MAKROPORÓW DOLOMITÓW

HELIUM AND BULK DENSITY, SPECIFIC PORE VOLUME, TOTAL POROSITY, BET SURFACE AREA, MESOPORES VOLUME AND MACROPORES VOLUME OF THE DOLOMITES

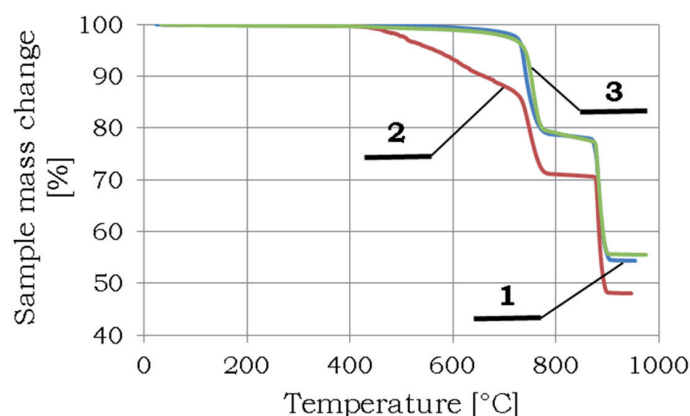
Właściwości/Properties	Dolomit Oldrzychowice		Dolomit Brudzowice		Dolomit Winna	
	Wartość	SD	Wartość	SD	Wartość	SD
Gęstość helowa Helium density ρ_{He} , $g \times cm^{-3}$ (próbka kawałkowa/ piece sample)	2,8987	$\pm 0,0019$	2,8494	$\pm 0,0011$	2,8685	$\pm 0,0024$
Gęstość pozorną Bulk density, ρ_p , $g \times cm^{-3}$	2,7636	$\pm 0,0290$	2,6918	$\pm 0,0136$	2,7296	$\pm 0,0230$
Objętość właściwa porów Specific pore volume, V , $cm^3 \times g^{-1}$	0,02		0,02		0,02	
Porowatość całkowita Total porosity, P_c , %	4,7		5,5		4,8	
Powierzchnia BET BET surface area, $m^2 \cdot g^{-1}$	0,86		0,05		1,35	
Objętość mezoporów Mesopores volume, V_{me} , $cm^3 \cdot g^{-1}$	0,00		0,00		0,00	
Objętość makroporów Macropores volume, V_{ma} , $cm^3 \cdot g^{-1}$	0,02		0,02		0,02	

Uwaga/Note: SD – odchylenie standardowe/standard deviation

0.6 to 0.7 mm to the smallest about 0.01 mm. There are some cavities in the microstructure, some of them in the form of fissures.

2.5. Helium and bulk density; porosity

The helium density was determined with the help of helium pycnometer AccuPyc 1330, Micromeritics. The volume of samples was determined using pure helium. The samples were subjected to the preliminary desorption before measurements by ten times rinsing with helium. Five measurements were performed for each sample. The bulk density was determined by powder method, with the help of GeoPyc 1360 Micromeritics analyser. The DryFlo powder was used in the measurements.



Rys. 3. Krzywe termograficzne, próbki sproszkowane, mieszanina powietrza z CO₂. Dolomity: 1 – Oldrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna

Fig. 3. Thermogravimetric curves of powdered samples heated in the mixture of synthetic air with carbon dioxide. Dolomites: 1 – Oldrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna

parcjalnego CO₂ w atmosferze gazowej, w komorze pieca, czego należało oczekiwać.

Na rysunkach 4 i 5 pokazano przykładowe krzywe DTA proszkowych próbek dolomitu, badanych w powietrzu i w mieszaninie gazów. Jak można było się spodziewać zwiększenie ciśnienia parcjalnego CO₂ w komorze pieca pozwoliło na rozdzielenie pików dwóch etapów reakcji dekarbonatyzacji dolomitu [rysunek 5]. Równocześnie etap drugi przypada w znacznie wyższej temperaturze.

Wykonywane równoległe analizy gazów, wydzielanych w trakcie dekarbonatyzacji próbek dolomitów, wykazały zawartość CO₂ i brak innych składników. Na tej podstawie można stwierdzić, że w dolomicie Winna występuje mika, a nie hydromika [rysunek 1].

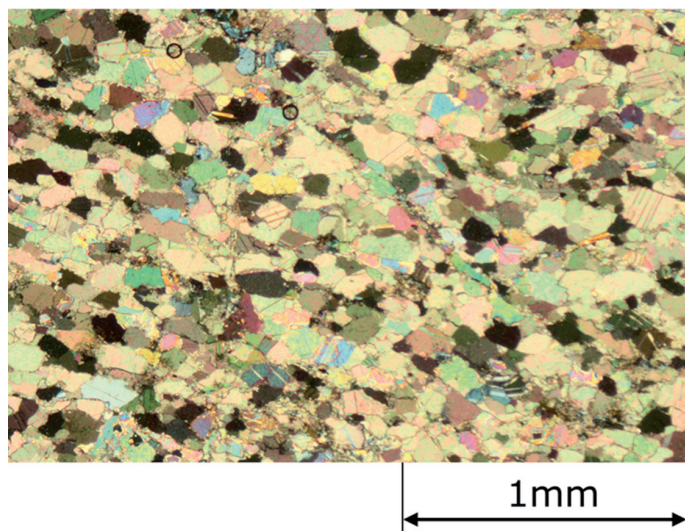
W celu stwierdzenia czy próbki dolomitów nie zawierają organicznych na przykład lignin, lub węgla brunatnego wykonano również badania termiczne w atmosferze helu. Otrzymane wyniki wykazały, że jedynym produktem gazowym wydzielanym podczas dysocjacji próbek dolomitów był ditlenek węgla.

2.4. Mikrostruktura dolomitów

Wykonano analizy mikroskopowe cienkich płytek dolomitów o standardowej grubości około 0,02 mm w świetle przechodzącym za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse 50iPOL.

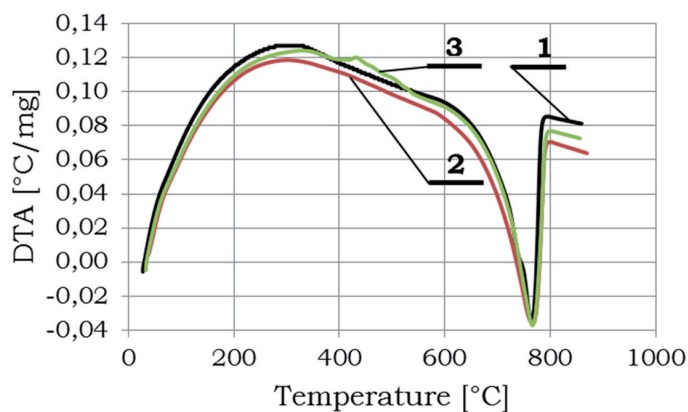
Mikrostrukturę dolomitu Ołdrzychowice pokazano na rysunku 6. Jest ona zbita, o kierunkowym ułożeniu wydłużonych ziarn dolomitu. Kryształy dolomitu wykazują widoczne zbliżniaczenia, a wielkość kryształów dochodzi do około 0,5 mm. Najmniejsze kryształy są o około rząd wielkości mniejsze od największych.

Mikrostrukturę dolomitu dewońskiego Brudzowice pokazano na rysunku 7. Jest ona także zbita, jednak wielkość kryształów dolomitu jest wyraźnie większa od dolomitu z Ołdrzychowic, co uwidacznia się przy porównaniu obrazów pokazanych na rysunkach 6 i 7.



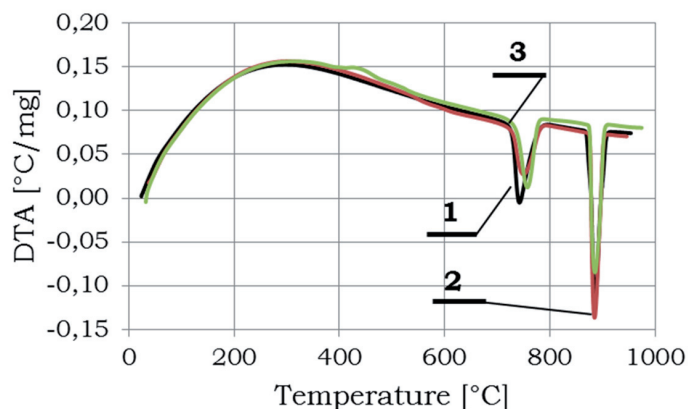
Rys. 6. Mikrostruktura dolomitu Ołdrzychowice; światło przechodzące, polaryzatory skrzyżowane

Fig. 6. Microstructure of dolomite Ołdrzychowice in transmitted light, crossed polaroids



Rys. 4. Krzywe DTA, próbki sproszkowane, powietrze syntetyczne. Dolomity: 1 – Ołdrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna

Fig. 4. DTA curves of powdered samples heated in the synthetic air. Dolomites: 1 – Ołdrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna



Rys. 5. Krzywe DTA, próbki sproszkowane, mieszanina powietrza z ditlenkiem węgla. Dolomity: 1 – Ołdrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna

Fig. 5. DTA curves of powdered samples heated in the mixture of synthetic air + carbon dioxide. Dolomites: 1 – Ołdrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna

The results of measurements are listed in Table 3. As one can see, dolomite sample from Brudzowice has the highest porosity; this is related to the lowest apparent density.

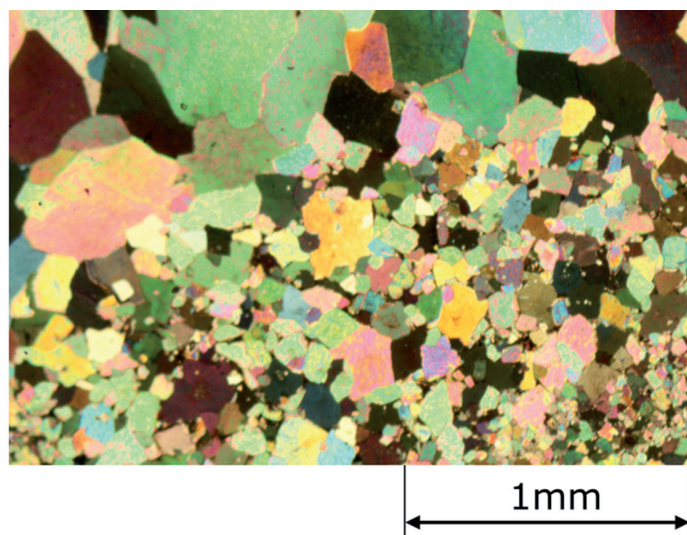
2.5.1. Pore size distribution by mercury porosimetry

The measurements were carried out with the help of mercury POROSIMETER 2000 Carlo Erba. The mean pore diameter D_p were as follows: about 44 μm for dolomite Ołdrzychowice, about 154 μm for dolomite Brudzowice and about 41 μm for dolomite Winna. In Fig. 9 the cumulative pore volume distribution curves are plotted. As one can see dolomite samples from Ołdrzychowice and Winna differ from dolomite Brudzowice, as the pore volume distribution is concerned. In the case of the latter one the cumulated pore volume is order of magnitude higher than in the previous ones. This result is well compatible with the porosity data shown in Table 3.

Mikrostruktura dolomitu z Winnej [rysunek 8] cechuje się bardzo dużą zmiennością wielkości kryształów od dużych o wymiarach około 0,6 do 0,7 mm do małych, o wielkości około 0,01 mm. W mikrostrukturze występuje niewielka liczba pustek, niekiedy w kształcie szczelin.

2.5. Gęstość helowa i pozorna oraz porowatość

Gęstość helową dolomitów 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 helu. Dla każdej próbki wykonano pięć pomiarów. Gęstość pozorną wyznaczono metodą proszkową stosując analizator GeoPyc 1360 firmy Micromeritics. Do oznaczenia gęstości pozornej użyto proszku DryFlo.



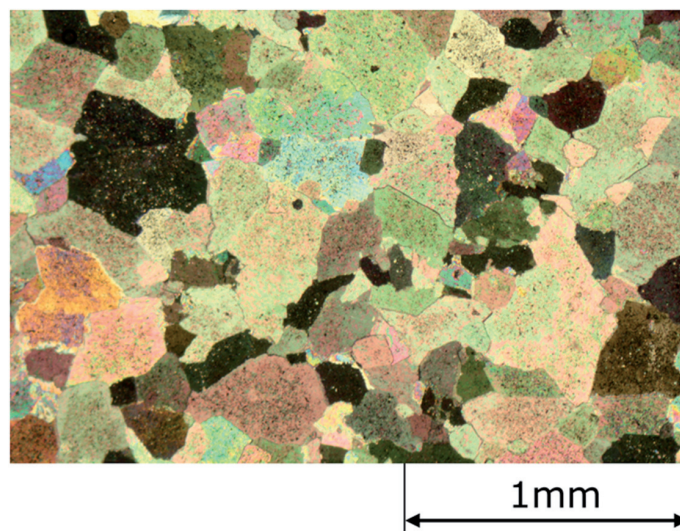
Rys. 8. Mikrostruktura dolomitu dewońskiego z Winnej, światło przechodzące, polaryzatory skrzyżowane

Fig. 8. Microstructure of Devonian dolomite from Winna, transmitted light, crossed polaroids

W tabelicy 3 podano wyniki badań próbek dolomitów. Największą porowatość ma dolomit Brudzowice, co wiąże się z najmniejszą gęstością pozorną.

2.5.1. Rozkład wielkości porów oznaczony metodą porozymetrii ręciovowej

Pomiary przeprowadzono za pomocą porozymetru POROSIMETER 2000 firmy Carlo Erba. Wyniki pomiarów średniej średnicy porów D_p wynosiły: około 44 μm dla dolomitu Ołdrzychowice, około 154 μm dla dolomitu Brudzowice i około 41 μm w przypadku dolomitu Winna. Na rysunku 9 pokazano krzywe kumulacyjne rozkładów objętości porów. Porównanie krzywych wykazuje różny rozkład objętości porów w próbkach dolomitów z Ołdrzychowic i Winnej, w porównaniu z krzywą objętości porów dolomitu z Brudzowic. W przypadku tego dolomitu skumulowana objętość porów jest o rząd wielkości większa od pozostałych dwóch dolomitów.



Rys. 7. Mikrostruktura dolomitu Brudzowice, światło przechodzące, polaryzatory skrzyżowane

Fig. 7. Microstructure of dolomite Brudzowice, transmitted light, crossed polaroids

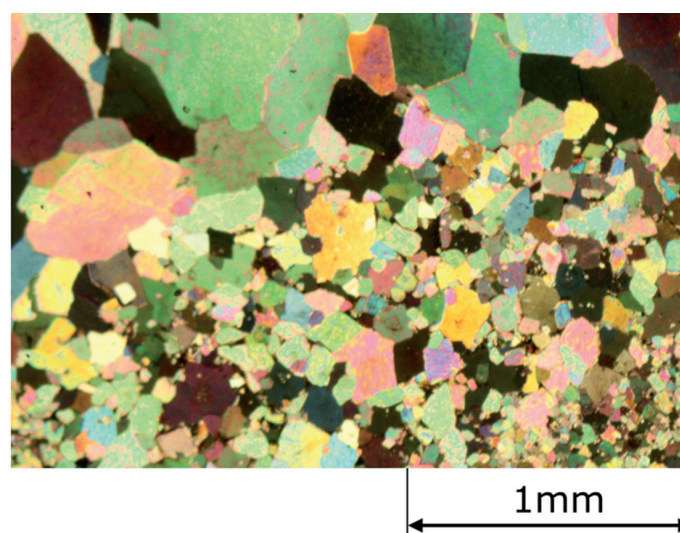
One can conclude from the Fig. 9 that the pores are in the range from about 3 μm to a little over 200 μm ; therefore they should be classified as „macropores”, following IUPAC definitions (12). The curves of cumulative pore volume vs. pore diameter are almost parallel to the X-axis [Fig. 9].

Simultaneously one can accept that the dolomite sample reveal no open porosity.

2.5.2. Hysteresis of adsorption

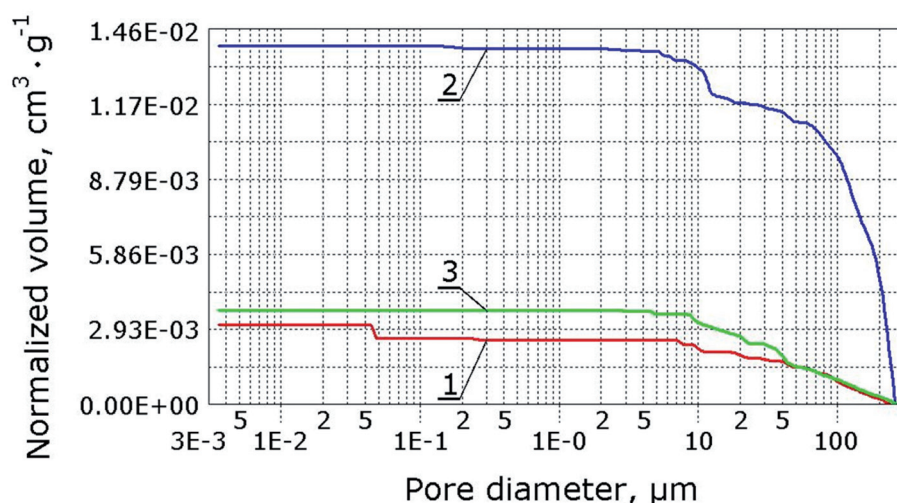
The hysteresis of adsorption and BET surface area was characterized using ASAP 2010 equipment, with nitrogen adsorbate.

The total porosity of Pre-Cambrian dolomite from Ołdrzychowice deposit is about 4.7 % (Table 3), with no mesopores. On the other



Rys. 8. Mikrostruktura dolomitu dewońskiego z Winnej, światło przechodzące, polaryzatory skrzyżowane

Fig. 8. Microstructure of Devonian dolomite from Winna, transmitted light, crossed polaroids



Rys. 9. Skumulowana objętość porów w funkcji ich średnicy, w przypadku próbek dolomitów: 1 – Odrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna

Fig. 9. Cumulated pore volume vs. pore diameter for dolomite samples: 1 – Odrzychowice, 2 – Brudzowice, 3 – Winna

Wynik ten jest zgodny z wynikami porowatości całkowitej zamieszczonymi w tabelicy 3.

Z krzywych zamieszczonych na rysunku 9 wynika, że pory w próbkach mieszczą się w zakresie od około 3 μm do nieco ponad 200 μm , czyli należą do makroporów według klasyfikacji IUPAC (12). Krzywe skumulowanej objętości porów do ich średnicy są niemal równoległe do osi odciętych [rysunek 9].

Równocześnie można przyjąć, że badane próbki dolomitów cechują się brakiem porowatości otwartej.

2.5.2. Histerezy adsorpcji

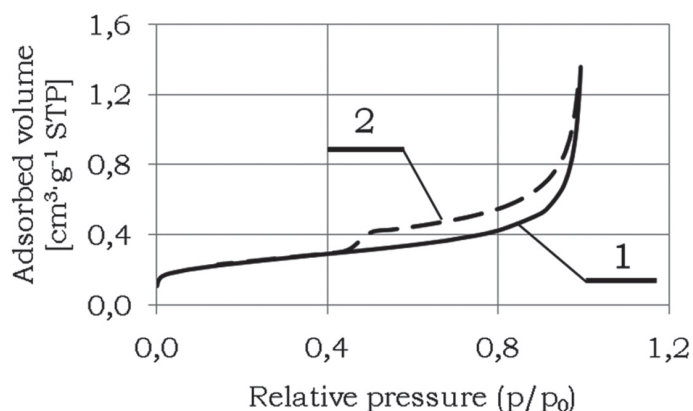
Do pomiaru histerez adsorpcji oraz powierzchni BET użyto analityzator ASAP 2010, stosując azot jako adsorbant.

Dolomit prekambryjski ze złoża w Odrzychowicach ma porowatość całkowitą wynoszącą około 4,7 % (tabela 5), w której praktycznie brak mezoporów. Natomiast pętla histerezy adsorpcji tej próbki [rysunek 10] jest prawidłowa. Jej kształt świadczy o występowaniu w tym dolomicie porów o kształcie szczelinowym, gdyż jest analogiczny z kształtem pętli histerezy typu H3 (7, 8). Powierzchnia BET tej próbki wynosi około 0,86 m^2/g .

Prawie niewidoczna jest pętla histerezy w przypadku dolomitu dewońskiego z Brudzowic pokazana na rysunku 11. Praktycznie brak pętli histerezy z czego wynika, że bardzo niewiele adsorbantu ulega absorpcji w porach tego dolomitu. Z tabelicy 2 wynika, że porowatość całkowita tego dolomitu wynosi około 5,5% i jest największą w porównaniu z porowatością pozostałych dolomitów. Również wyniki porozymetrii rtęciowej pokazują większą porowatość tego dolomitu w porównaniu z pozostałymi i to także w zakresie makroporów. W przypadku tego dolomitu nie stwierdzono również znacznej zawartości mezoporów, w których zachodzi kondensacja kapilarna. Powierzchnia BET tej próbki jest bardzo mała w porównaniu z powierzchniami BET pozostałych dolomitów i wynosi około 0,05 m^2/g .

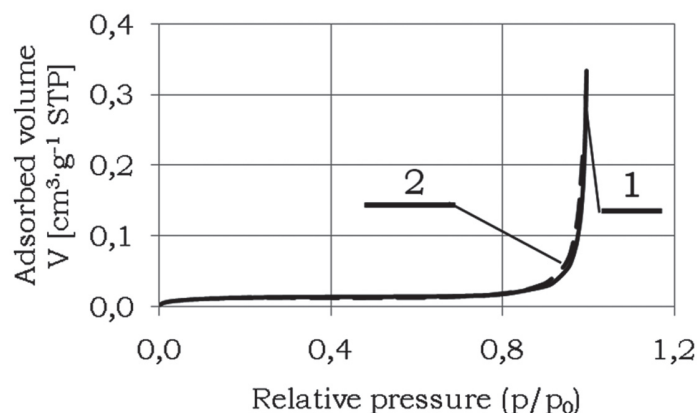
side the hysteresis loop for this sample is regular [Fig. 10]. The pores in the form of slits occurs, as it can be derived from the shape of this loop, analogous to the H3 type (7, 8). The BET surface area of sample is about 0.86 m^2/g .

The hysteresis loop is almost invisible in the case of dolomite from Brudzowice, as it is shown in Fig. 11. This is practically due to the shortage of adsorbate in the pores of this material. As it results from Table 2 the total porosity of this dolomite is about 5.5% and this is the highest value as compared with the values for two other samples. The data from mercury porosimeter are higher and in the range of macropores, in which the capillary condensation occurs they are higher as well. The BET surface area is very small in comparison with BET surfaces for the other dolomites and equals about 0.05 m^2/g .



Rys. 10. Próbką dolomitu Odrzychowicach: histereza adsorpcji; 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 10. Sample of Odrzychowice dolomite; adsorption hysteresis loop: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm



Rys. 11. Próbką dolomitu dewońskiego z Brudzowic: histereza adsorpcji; 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji.

Fig. 11. Sample of Devonian dolomite of the Brudzowice deposit: adsorption hysteresis loop: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm.

W przypadku próbki dolomitu dewońskiego z Winnej pętla histerezy, pokazana na rysunku 12, jest dobrze ukształtowana i jest typu H3. Pod względem porowatości całkowitej i powierzchni BET [tablica 3] próbki dolomitu z Odrzychowic i Winnej są bardzo zbliżone. Kształt pętli histerezy i w tym przypadku świadczy o występowaniu w tym dolomicie porów o kształcie szczelinowym.

3. Wnioski

Oznaczony skład chemiczny dolomitów: z Odrzychowic, z Brudzowic i z Winnej wykazują, że zawierają one bardzo mało domieszek. Najmniej zawiera ich dolomit z Brudzowic, a pozostałe dwa wykazują około 3% SiO₂, głównie w formie kwarcu i około 1,5% Al₂O₃, głównie jako miki.

Badania termiczne pozwoliły na oznaczenie temperatur dwóch etapów dysocjacji dolomitu, które wynoszą odpowiednio 730°C i około 950°C.

Badania mikrostruktury wykazały, że największe kryształy występują w dolomicie z Brudzowic, natomiast dolomit z Winnej wyróżnia się dużym zróżnicowaniem wielkości kryształów.

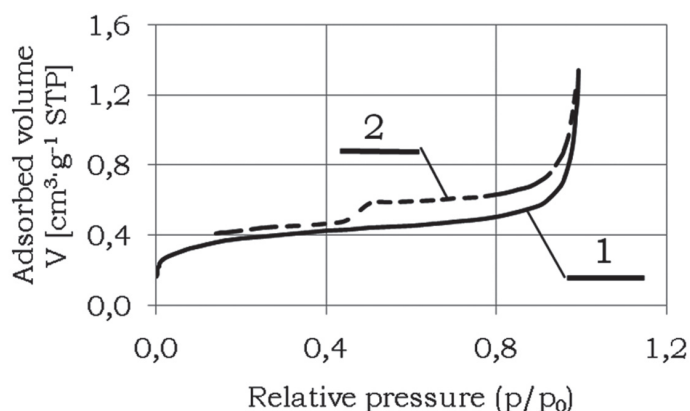
Wszystkie trzy dolomity miały bardzo małą porowatość od 4,7% do 5,5%, a pętli histerezy adsorpcji wykazują, że w dolomitach z Odrzychowic i Winnej są one szczelinowe.

Podziękowanie

Praca niniejsza została sfinansowana z tematu nr 4B004P13 Funduszu Badań Własnych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych oraz projektu badawczego Narodowego Centrum Nauki N N506 299439.

Literatura / References

1. S. Kozłowski, Surowce skalne Polski, pp. 226 – 230, Wyd. Geolog., Warszawa 1986.
2. A. Bolewski, M. Budkiewicz, P. Wyszomirski, Surowce ceramiczne, pp. 267 – 268, Wyd. Geolog., Warszawa 1991.
3. P. Wyszomirski, K. Galos, Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego, pp. 144 – 145, Wydawnictwa UWND AGH, Kraków 2007.
4. B. Radwanek-Bąk, B. Bąk, P. Wyszomirski, Dolomity z polskich złóż w aspekcie krajowego przemysłu materiałów ogniotrwałych – możliwości i ograniczenia, Materiały Ceramiczne, **63**, 3, 614-618 (2011).
5. B. Bąk, B. Radwanek-Bąk, P. Wyszomirski, Aktualny przegląd krajowych złóż dolomitów w aspekcie wykorzystania w przemyśle materiałów ogniotrwałych. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, **27**, 1, 21 – 47 (2011).
6. P. Wyszomirski, K. Galos, Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego, p. 116, AGH UWND, Kraków 2007.
7. M. Niesyt, Dekarbonatyzacja a proces spiekania dolomitów w aspekcie wymagań przemysłu materiałów ogniotrwałych, pp. 26 – 30, 52 – 54, Praca doktorska, Akademia Górniczo – Hutnicza im. St. Staszica, Wydział Inżynierii materiałowej i Ceramiki, Kraków 2013.



Rys. 12. Próbką dolomitu dewońskiego z Winnej: histereza adsorpcji; 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 12. Sample of dolomite from Winna; adsorption hysteresis loop: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

In the case of Devonian sample from Winna the hysteresis loop, shown in Fig. 12 is well developed and represents the H3 type. The dolomite samples from Odrzychowice and Winna are very similar as the total porosity and BET surface area is concerned [Table 5]. The shape of hysteresis loop reveals the occurrence of pores in the form of slits.

3. Conclusions

The contents of minor components in the dolomites from Odrzychowice, Brudzowice and Winna is very low as it has been proved by chemical analysis. The lowest content was found in dolomite from Brudzowice; the other ones reveal about 3% SiO₂, mainly in the form of quartz and about 1.5% Al₂O₃, mainly as micas.

The thermochemical investigations allowed to determine the temperatures of two stage dissociation of dolomite, 730°C and about 950°C respectively.

The observations of microstructure revealed the presence of coarsest crystals in dolomite from Brudzowice, while in the dolomite from Winna the crystal size varies in the wide range.

All these dolomite materials show very low porosity, from 4.7% to 5.5%. The adsorption hysteresis loops for the dolomites from Odrzychowice and Winna indicate the presence of slit-like pores.

Podziękowanie

Praca niniejsza została sfinansowana z tematu nr 4B004P13 Funduszu Badań Własnych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych oraz projektu badawczego Narodowego Centrum Nauki N N506 299439.

8. Universal analysis – Operator's manual; TA Instruments; February 1997; New Castle, DE; pp. 6-34, 6-36.
9. R. Lech, Rozkład prędkości frontu reakcji dekarbonatyzacji wapienia w funkcji tekstury, *Materiały Ceramiczne*, **59**, 2, 63 – 67 (2007).
10. The Micro Report, 4th Quarter, **6**, 1, 1-2 (1995).
11. A. J. Lecloux, Texture of Catalyst, *Catalysis Science and technology*, Ed. J. R. Anderson, N. Boudart, Springer-Verlag, Berlin, **2**, 171 – 230 (1981).
12. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemienińska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 4, 603 – 619 (1985).
13. R. Lech, Zastosowanie modelu kapilarno – porowatego ciała stałego do obliczeń przepływu ditlenku węgla przez warstwę tlenku wapniowego, *Cement Wapno Beton*, **75**, 3, 111 – 123 (2008).
14. R. Lech, Porosity of the limestones and lime, *Cement Wapno Beton*, **78**, 1, 30 – 43 (2011).