

Badania termicznego rozkładu dużych próbek wapieni w przestrzeni zamkniętej, wypełnionej mieszaniną powietrza i CO₂

Część I: Mikrostruktura i właściwości fizykochemiczne trzech wapieni

Investigations of thermal decomposition of big limestone samples in an enclosure filled with a mixture of air and CO₂

Part I: Microstructure and physicochemical properties of limestones

Słowa kluczowe: wapień, mikrostruktura, właściwości fizykochemiczne

Keywords: limestones, microstructure, physicochemical properties

1. Wprowadzenie

Transport CO₂ z powierzchni, na której przebiega reakcja, na powierzchnię ulegającą dysocjacji bryły wapienia, ma duży wpływ na szybkość tego procesu (1, 2). Wielkość i kształt porów w wapieniu i w utworzonej warstwie tlenku wapnia na rdzeniu kalcynowanej bryły wpływa na szybkość transportu CO₂. W obu przypadkach, wapienia i wapna, geometria porów zależy od właściwości wapienia i warunków kalcynacji (3, 4). Reaktywność wapna zależy głównie od porowatości międzyziarnowej wapienia przed jego kalcynacją, mikroporów oraz porów skurczowych powstających podczas dysocjacji, na skutek pęknięć skurczowych (3). Wielkość i kształt porów, a nie tylko ich ilość, decydują o reaktywności wapna. Wapno o dużej porowatości po dekarbonatyzacji jest bardziej reaktywne.

Zazwyczaj do opisu dysocjacji termicznej bryły wapienia stosuje się model malejącego rdzenia, na przykład w pracach Yagi i Kunii (5), Hillsa (6) oraz Lecha (7). Jednak do oceny geometrii porów w powstającej warstwie wapna należy stosować odpowiednie metody pomiarowe i dobre zasady matematycznej analizy uzyskanych wyników. Ponadto zawartość zanieczyszczeń w wapieniu może opóźnić lub przyspieszyć przebieg dysocjacji termicznej (8). Nawet najczystsze wapień mają zróżnicowany skład chemiczny, ze względu na występujące w nich składniki podrzędne.

Mikrostrukturę próbek wapieni analizowano szczególnie pod kątem możliwości powstawania dróg transportu dwutlenku węgla w powstającej warstwie wapna, w wyniku pęknięć skurczowych

1. Introduction

Transport of CO₂ from the reaction zone to the surface of heated lump of limestone has a big impact on the process rate (1, 2). Size and shape of pores in the limestone and in the calcium oxide layer arising on a calcined limestone lump core affects the intensity of CO₂ transport. In both cases of limestone and lime, geometry of pores depends on the properties of limestone and conditions of calcination (3, 4). Reactivity of lime depends mainly on the inter-particle porosity, existing in limestone lump before calcination, micropores and shrinking pores formed during calcination, due to shrinkage cracks (3). Size and shape of pores and not only their quantity determine lime reactivity. Lime having high porosity is more reactive.

Usually the shrinking core model (5) is applied in describing the thermal decomposition of limestone lump e.g. in the papers (6, 7). But the choice of proper parameters for forecast of pore geometry in lime layer should take into consideration the proper measurement techniques and methods of mathematical analysis of obtained results. Moreover, presence of the pollutants in limestone may be the reason of acceleration or inhibition of thermal dissociation of CaCO₃ (8). Even the purest limestones differ in respect of chemical composition, due to the presence of subordinate components.

Microstructure of limestone samples was analyzed particularly in terms of the possibilities of transport routes formation of carbon dioxide in produced lime layer, as the result of shrinkage cracks and

*Autor do korespondencji: lech@agh.edu.pl

*Corresponding author: lech@agh.edu.pl

i zmniejszania się gęstości próbki, podczas dysocjacji (9, 10). Szybkość transportu CO₂ w bryle wapienia do jej powierzchni, zależna między innymi od geometrii dróg przepływu, wpływa na czas dekarbonatyzacji, który decyduje o wydajności procesów przemysłowych i o jakości otrzymanego wapna (11, 12).

W pierwszej części artykułu przedstawiono wyniki badań właściwości próbek kilku wapieni z różnych złóż, w celu porównania ich budowy i oszacowania szybkości transportu CO₂ w powstającym wapie.

2. Materiały

Do przeprowadzenia doświadczeń wybrano wapienie ze złóż reprezentujących różne okresy geologiczne: wapień dewoński ze złoża Trzuskawica, wapień triasowy ze złoża Góraźdze i wapień jurajski ze złoża Kujawy – Piechcin. Wapienie te są stosowane do produkcji wapna. Są to wapienie o dużej zawartości CaCO₃, większej od 90%. Próbki wapieni pobrano w kamieniołomach, ze ścian eksploatacyjnych, przeznaczonych do produkcji wapna.

3. Metody

Mikrostruktura próbek w badaniach mikroskopowych w świetle przechodzącym

Do obserwacji mikroskopowych w świetle przechodzącym stosowano uniwersalny mikroskop polaryzacyjny Nikon Eclipse LV 100 POL, wyposażony w obiektyw o powiększeniu maksymalnym 50× oraz okular o powiększeniu 10×. Mikrofotografie wykonano cyfrową kamerą fotograficzną Nikon Digital Sight DS – Fi1, sterowaną komputerowo przez program NIS – Elements BV 2.3. Badano standardowe preparaty w postaci szlifów cienkich o grubości około 0,02 mm, polerowanych tlenkiem chromu. Do badań stosowano po dwa preparaty z każdego rodzaju wapienia.

Analizy chemiczne

Analizę chemiczną wapieni wykonano według norm: PN-EN 196-2:2013-11 - Metody badania cementu Część 2: Analiza chemiczna cementu oraz PN-EN ISO 12677:2011 Analiza chemiczna wyrobów ogniotrwałych techniką fluorescencji - Metoda perły.

Analiza jakościowa składu fazowego

Analizę jakościowego składu fazowego wykonano rentgenograficznie stosując aparat X'Pert Pro.

Analizy termiczne

Skład próbek badano również za pomocą termicznej analizy różnicowej i termogravimetrii DSC/TG, przy użyciu aparatu NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter*®.

decreasing of sample density during calcination (9, 10). Transport rate of CO₂ inside limestone lump to its surface, depending among others on the geometry of flow path, affects thermal decomposition time which is a crucial parameter influencing the capacity of industrial processes and quality of produced limestone (11, 12).

The first part of the paper contains the investigation results of the properties of three limestones in order to compare their microstructures and estimation of CO₂ transport rate in produced lime.

2. Materials

The limestones used in the experiments are originating from different deposits, representing various geological periods: Devonian limestone from Trzuskawica deposit, Triassic limestone from Góraźdze deposit and Jurassic limestone from Kujawy - Piechcin deposit. These limestones are principally used in production of lime. They are limestones with high content of CaCO₃, more than 90%. The samples of the limestones were collected in the quarries, from working faces qualified for production of lime.

3. Methods

Microstructure in transmitted light

Microscopic analysis in transmitting light was carried out using universal polarizing microscope Nikon Eclipse LV 100 POL equipped with maximal zoom lens 50× and eyepiece with 10× magnification. Microphotographs were made using Nikon Digital Sight Ds-Fi1 Microscope Camera controlled using software NIS – Elements BV 2.3. Standard microscopic thin specimens were investigated with thin cuts of width of about 0.02 mm, polished using chromium oxide. Two thin specimens for each limestone were analyzed.

Chemical analyses

Chemical analysis of the limestones was carried out according to the standards: PN-EN 196-2:2013-11 - Method of testing cement - Part 2: Chemical analysis of cement and PN-EN ISO 12677:2011 Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence (XRF) - Fused cast-bead method.

Qualitative analysis of phase composition

Qualitative analysis of phase composition was carried out using diffractometer X'Pert Pro.

Thermal analysis

Composition of the samples was investigated using differential thermal analysis and thermogravimetric analysis DSC/TG, using apparatus NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter*®.

Mikrostruktury wapieni pod elektronowym mikroskopem skaningowym

Do obserwacji mikrostruktur wapieni stosowano mikroskop elektronowy NOVA NANO SEM 200. Próbkę napyłano węglem.

Gęstość próbek

Do oznaczania gęstości próbek stosowano metodę helową przy czym badano dwie frakcje wapieni: mniejszą od 0,063 mm oraz mniejszą od 6 mm.

Objętość porów, gęstość pozorna i porowatość oznaczone metodą porozymetrii rtęciowej

Pomiary wykonano porozymetrem rtęciowym Poremaster 60 firmy Quantachrome Instr., a objętość porów wyznaczono metodą adsorpcji. Do pomiaru sumarycznej objętości porów stosowano analizator ASAP 2010 V.03, wykorzystując azot jako adsorbant.

Analiza planimetryczna mikrostruktury

Analizę planimetryczną wykonano metodą punktową przy użyciu okularu z krzyżem nitkowym, za pomocą obiektywu o powiększeniu 10× oraz okularu o powiększeniu 10×, przy interwale 0,5 mm. Liczba zliczeń wynosiła 1000.

4. Wyniki i ich omówienie

Mikrostruktura wapieni badanych pod mikroskopem w świetle przechodzącym

Badania mikrostruktury wapieni są opisane w rozprawie doktorskiej jednego z autorów (16), a ich wyniki podano w tablicy 1. Przykładowo pokazano mikrostrukturę wapienia dewońskiego ze złoża Trzuskawica na rysunkach 1 i 2.

Analiza mikrostruktur wapieni wskazuje na ich różnorodność przede wszystkim z uwagi na wielkość kryształów kalcytu oraz porowatość wapieni [tablica 1]. Badania mikrostruktury wapieni wykazały różne wielkości kryształów kalcytu, a także ich różną porowatość. Na podstawie badań mikrostruktur pod elektronowym mikroskopem skaningowym stwierdzono, że w wapieniach Trzuskawica, a także Górażdże wyróżnić można odmiany drobno-sparytową i mikrytową, natomiast w przypadku wapienia Kujawy – Piechcin odmianę mikrytową, co potwierdzają wyniki analizy mikroskopowej w świetle przechodzącym.

Transport powstającego CO₂ do powierzchni próbek odbywa się głównie szczelinami powstałymi w wyniku dysocjacji termicznej kalcytu, przede wszystkim w warstwie CaO oraz związanymi z porowatością wapieni. Przyczyniają się do tego także różne współczynniki rozszerzalności termicznej kalcytu, zależne od kierunku krystalograficznego tych kryształów [17].

Microstructure of limestones observed using SEM-EDS Analysis

The microscopic observations was performed using scanning electron microscope NOVA NANO SEM 200. The samples were coated with coal.

Density of samples

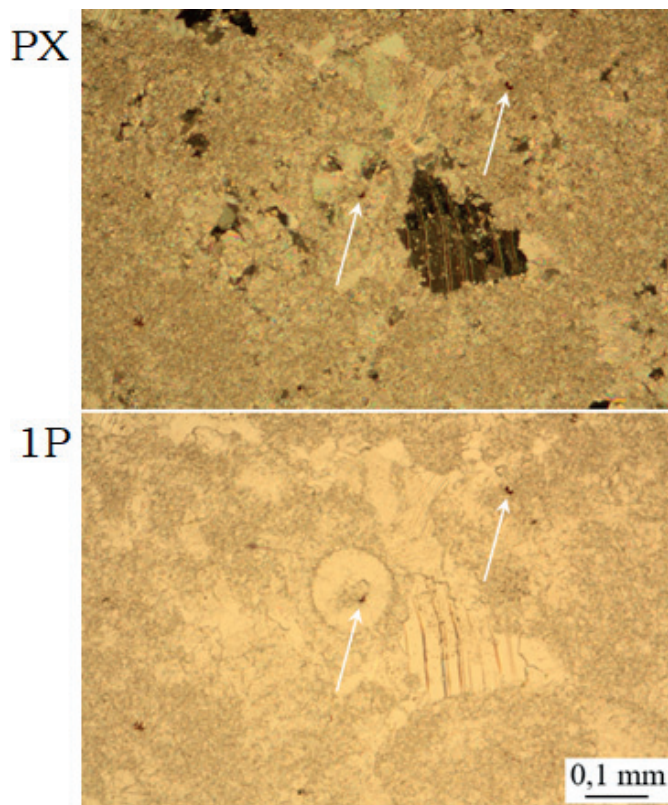
Density of the limestones was measured using helium method. Two fractions of the limestones were tested: under 0.063 mm and under 6 mm.

Pore volume, apparent density and porosity determined using mercury porosimetry method

Measurements were carried on using mercury porosimeter Poremaster 60 of Quantachrome Instr. Comp. Total pore volume was measured applying ASAP 2010 V.03 using nitrogen as adsorbate.

Planimetric analysis of the microstructure

Planimetric analysis was performed using point method with eyepiece and crosshair, with 10× zoom lens and eyepiece with 10× magnification with 0.5 mm interval. Number of counts was 1000.



Rys. 1. Mikrostruktura wapienia dewońskiego Trzuskawica: na górnym rysunku pokazano teksturę sparytową z widocznymi ziarnami z agregatów złożonych z kryształów kalcytu wielokrotnie zbliżniaczonych oraz ooid ze szczeliną pokazaną strzałką; drugą szczelinę także pokazano strzałką. PX – polaryzatory skrzyżowane, 1P – jeden polaroid

Fig. 1. Microstructure of Devonian limestone Trzuskawica: fine sparitic texture with visible grains composed of calcite crystals aggregates with polysynthetic twinnings and by ooid; two micro-slits are marked by arrows. PX – crossed polarizers, 1P – one polarizer

Tablica 1 / Table 1

TEKSTURA I MIKROSTRUKTURA WAPIENI (16)

TEXTURE AND MICROSTRUCTURE OF LIMESTONES (16)

Próbka Sample	Mikrostruktura Microstructure	Tekstura Texture	Klasyfikacja/ Classification
Trzuskawica	1 niejednorodna pod względem wielkości kryształów kalcytu, z lokalną, słabo widoczną strukturą ziarnistą, dominują sparytowe kryształy (0,01 ÷ 0,03 mm), znaczny udział dużych kryształów kalcytu nawet do 2,5 mm, średnio 1 ÷ 1,5 mm, tworzących większe skupienia, rzadko spotykane skupienia mikrytu kalcytowego (kryształy wielkości < 0,004 mm) o wielkości 0,1 ÷ 0,2 mm oraz kryształy kwarcu o średnicy około 0,1 mm heterogeneous in respect of calcite crystals size, with local, poorly visible relic grain structure, dominated by sparitic crystals (0.01 ÷ 0.03 mm), considerable content of great calcite crystals up to 2.5 mm, average (1 ÷ 1.5 mm), forming larger aggregates, rarely visible the conglomerates of micrite calcite (size of crystals < 0.004 mm) of 0.1 ÷ 0.2 mm and crystals of quartz of diameter about 0.1 mm	zbita, bezładna; lokalnie wypełnione mikroszczeliny grubości 0,01 ÷ 0,02 mm, żyłki o grubości 0,2 ÷ 2 mm wypełnione głównie kryształami kalcytu, zamknięte mikropory (wielkości średnio około 0,005 mm) z inkluzjami ciekło – gazowymi, dużo kryształów kalcytu/ massive, chaotic; locally visible are: micro-slits of 0.01 ÷ 0.02 mm, veins having a thickness of 0.2 ÷ 2 mm mostly filled by coarse crystals of calcite, closed micropores (of medium size about 0.005 mm) with fluid inclusions, coarse calcite is also visible	Wapień sparytowy Fine-grained sparitic limestone
	2 kalcyt mikrytowy, miejscami skupienia jego dużych kryształów (0,5 ÷ 1,0 mm), ooidy o wielkości 0,1 ÷ 0,6 mm, peloidy, bioklasty o rozmiarze około 1 mm/ micritic calcite, locally aggregates of great calcite crystals (0.5 ÷ 1.0 mm), ooids (0.1 ÷ 0.6 mm), peloids, bioclasts of medium size about 1 mm	zbita, bezładna; sporadycznie występują mikropustki po wylugowanych bioklastach oraz zamknięte mikropory wielkości około 0,005 mm, o charakterze inkluzji ciekło – gazowych/ massive, chaotic; microvoids formed due to leaching of bioclasts and closed micropores (size about 0.005 mm) of fluid inclusions character	Wapień mikrytowy (biomikryt) Micritic limestone (biomicrite)
Górażdże	1 sparytowe kryształy kalcytu (0,01 ÷ 0,03 mm), reliktowa mikrostruktura z krystalicznych, owalnych skupień mułu węglanowego o wielkości 0,05 ÷ 0,2 mm, drobne bioklasty/ fine sparitic calcite (0.01 ÷ 0.03 mm in size), relic microstructure formed from crystalline oval aggregates of carbonate mud (0.05 ÷ 0.2 mm in size), fine bioclasts	zbita, bezładna; lokalnie mikroszczeliny wielkości 0,02 ÷ 0,5 mm, które miejscami są zabliznione mineralizacją kalcytową, a miejscami pozostają niezabudowane, podrzędnie zamknięte mikropory (o średnicy około 0,01 mm) o charakterze inkluzji ciekło – gazowych/ massive, chaotic; locally formed microvoids of 0.02 ÷ 0.5 mm in size, which are partially filled up by calcite, subordinate visible micropores (of 0.01 mm in size) of fluid inclusions character	Wapień sparytowy z niewielkim udziałem bioklastów Sparitic limestone with low content of bioclasts
	2 mikryt kalcytowy z występującymi w nim ooidami o wielkości średnio około 0,5 mm, bioklasty; miejscami sparytowe kryształy kalcytu wielkości 0,02 ÷ 0,50 mm calte micrite containing ooids of average size about 0.5 mm and bioclasts; locally fine sparitic crystals of calcite (0.02 ÷ 0.50 mm in size)	zbita, bezładna; lokalnie widoczne zamknięte mikropory (< 0,02 mm) o charakterze inkluzji ciekło - gazowych oraz całkowicie zabliznione mikrożyłki o wielkości 0,01 ÷ 0,02 mm/ massive, chaotic; locally visible micropores (<0.02 mm) of fluid inclusions character; also completely filled up microveins of 0.01 ÷ 0.02 mm	Wapień mikrytowy (biomikryt) micritic limestone (biomicrite)
Kujawy	1 wapień mikrytowy z bioklastami, lokalnie występują skupienia kryształów kalcytu wielkości 0,02 ÷ 0,5 mm) lub mikrosparytowego kalcytu wielkości 0,01 ÷ 0,03 mm), widoczne ooidy o wielkości 0,1 ÷ 1 mm/ micritic limestone with bioclasts, locally aggregates of sparitic calcites (0.02 ÷ 0.5 mm in size) or dispersed microsparitic calcites (crystals of 0.01 ÷ 0.03 mm in size), visible ooids having of 0.1 ÷ 1 mm	zbita, bezładna; miejscami widoczna porowatość między kryształami (pory wielkości 0,01 ÷ 0,1 mm) oraz zamknięte mikropory (o średniej wielkości 0,004 mm), zawierające inkluzje ciekło – gazowe massive, tight, chaotic; locally porosity inter crystals (pores of 0.01 ÷ 0.1 mm) and closed micropores having a medium size 0.004 mm, with fluid inclusions	wapień mikrytowy (biomikryt)/ micritic limestone (biomicrite)
	2 mikrytowy wapień z bioklastami i ziarnami otoczonymi, mikrożyłkami o grubości 0,01 ÷ 0,1 mm, podrzędnie widoczny sparyt kalcytowy (kryształy wielkości 0,05 ÷ 0,06 mm), wrostki kryształów pirytu wielkości 0,01 ÷ 0,02 mm/ micrite limestone containing bioclasts and ooids having microveins thickness of 0.01 ÷ 0.1 mm, subordinate visible sparitic calcite with crystals of 0.05 ÷ 0.06 mm and inclusions of pyrite (0.01 ÷ 0.02 mm in size)	zbita, bezładna; widoczna porowatość międzykrystaliczna (pory wielkości około 0,05 mm), zamknięte mikropory (średnio wielkości <0,02 mm) o charakterze inkluzji ciekło – gazowych, które są rozproszone w mikrycie węglanowym massive, chaotic, locally porosity inter crystals (pores about 0.05 mm), closed micropores (<0.02 mm) with fluid inclusions, dispersed in carbonate micrite	wapień mikrytowy (biomikryt)/ micritic limestone (biomicrite)

Analizy chemiczne

Wyniki analiz chemicznych zamieszczono w tabelicy 2; wynika z nich, że stosunek CaO/MgO w przypadku każdego z wapieni jest większy od 50, co pozwala zaliczyć je do wapieni, według klasyfikacji chemicznej skał węglanowych E. K. Frołowej (18).

Na rysunku 3 pokazano dyfraktogramy rentgenowskie wapieni, na których - jak można tego było oczekiwać - występuje głównie kalcyt. Jedynie wapień Kujawy – Piechcin zawiera nieco dolomitu, co potwierdza również analiza chemiczna, zamieszczona w tabelicy 2. Zawartość MgO wynosi około 0,8% mas. co odpowiada zawartości dolomitu większej od progu jego wykrywalności, który wynosi 0,5% (19). Na tej podstawie zawartość dolomitu w wapieniu Kujawy – Piechcin można oszacować na około 3,5% mas.

Na dyfraktogramach rentgenowskich wapieni ze złoża Górażdże i Kujawy – Piechcin występują też bardzo słabe refleksy przy $2\theta_{\text{CuK}\alpha} = 8,8^\circ$, pochodzące od illitu; a także kaolinitu ($2\theta_{\text{CuK}\alpha} \cong 12,4^\circ$). Na wszystkich dyfraktogramach, a zwłaszcza wapienia z Kujaw – Piechcin, widoczny jest wyraźny refleks $2\theta_{\text{CuK}\alpha} \cong 26,7^\circ$ odpowiadający najsilniejszej linii dyfrakcyjnej kwarcu.

Badania termiczne

Krzywe termogravimetryczne mają bardzo zbliżony kształt. Jedynie w przypadku wapienia ze złoża Kujawy – Piechcin występuje różnica ubytku masy widoczna na rysunku 4, spowodowana mniejszą zawartością CaCO_3 , co wynikało także z analizy chemicznej. W przebiegu krzywej DTA brak jest wyraźnych efektów endotermicznych związanych z dehydroksylacją kaolinitu i dysocjacją dolomitu, które zachodzą w temperaturach około 400°C i około 750°C (14). Wiąże się to z nieznaczną zawartością tych faz.

Ubytek masy z dysocjacji CaCO_3 w wapieniach podano w tabelicy 3.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY WAPIENI

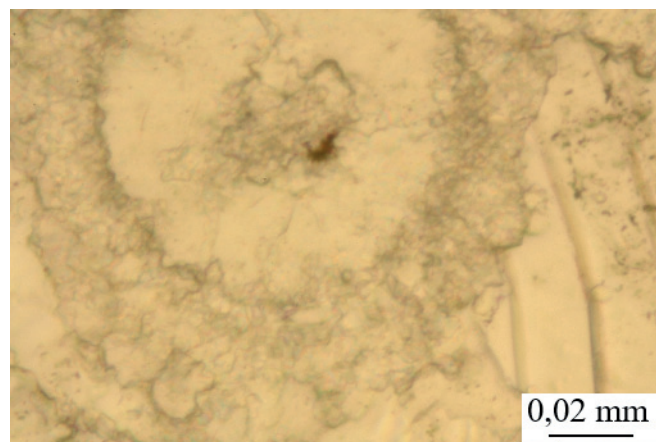
CHEMICAL COMPOSITION OF LIMESTONES

Wapień/Limestone:		Trzuskawica	Górażdże	Kujawy – Piechcin
Strata prażenia/ LOI, % mas.		43,40	43,60	41,85
Udział/ Content, % mas.	SiO_2	0,32	0,58	3,36
	Al_2O_3	0,06	0,16	0,84
	Fe_2O_3	0,04	0,22	0,33
	CaO	55,93	55,15	52,28
	MgO	0,22	0,22	0,80
	SO_3	0,00	0,01	0,25
	K_2O	0,01	0,01	0,14
	Na_2O	0,00	0,00	0,01
	P_2O_5	0,00	0,01	0,06
	TiO_2	0,00	0,01	0,05
	Mn_2O_3	0,00	0,01	0,02
	SrO	0,01	0,04	0,02
	ZnO	0,00	0,00	0,00

4. Results and discussion

Microstructure in transmitted light

Observations of limestone microstructures are described in PhD Thesis of one of the authors (16) and their results are included in table 1. As an example the microstructure of Devonian limestone from Trzuskawica deposit is shown in Figs 1 and 2.



Rys. 2. Mikrostruktura wapienia dewońskiego Trzuskawica: widoczna mikroszczelina w ooidzie (jeden polaryzator)

Fig. 2. Microstructure of Devonian limestone Trzuskawica: microcrack in ooid is shown (one polarizer)

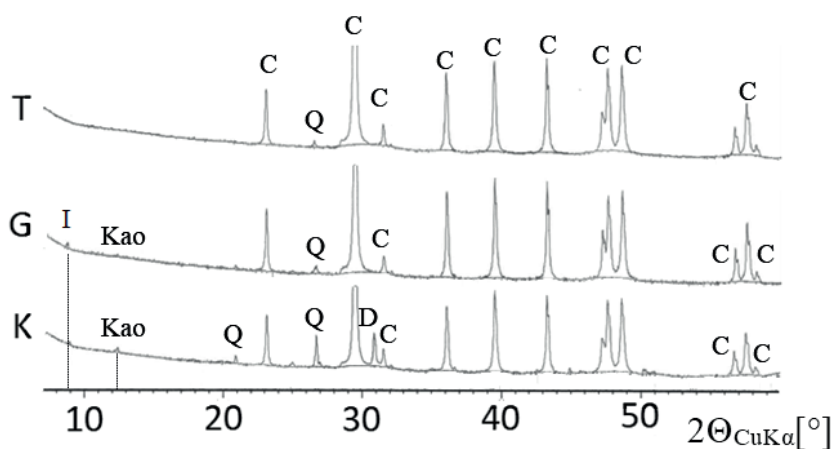
Analysis of the microstructures shows their variety mainly caused by the different size of calcite crystals and porosity of limestones [Table 1]. The microstructure analyses are showing also various sizes of calcite crystals and total porosity. Based on the microstructure examination, using SEM, that fine-sparitic and micritic crystales are found in the Trzuskawica and Górażdże limestones, while micritic type of microstructure was detected in the case of Kujawy – Piechcin limestone. These results were confirmed by transmitted light microscopy.

Transport of CO_2 to the surface of the samples occurs mainly by the slits formed due to thermal decomposition of calcite, mainly in CaO layer and by the paths connected with natural porosity of limestones. The various thermal expansion coefficients of calcite, dependent on crystallographic direction (17), contribute to arising of the transport routs.

Chemical analyses

The chemical analyses results are shown in Table 2. They are showing that the ratio of CaO/MgO in all limestones is higher than 50, which allows to categorize them as “limestones” according to Frołowa’s chemical classification of carbonate rocks (18).

The XRD patterns of limestones are shown in Fig. 3, on which – as it can be expected – mainly calcite occurs. Only Kujawy – Piechcin limestone contains little dolomite, as it is confirmed by chemical analysis,



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie wapieni ze złóż T – Trzuskawica, G – Górażdże, K – Kujawy – Piechcin: C – kalcyt, D – dolomit, I – illit, Kao – kaolinit, Q – kwarc

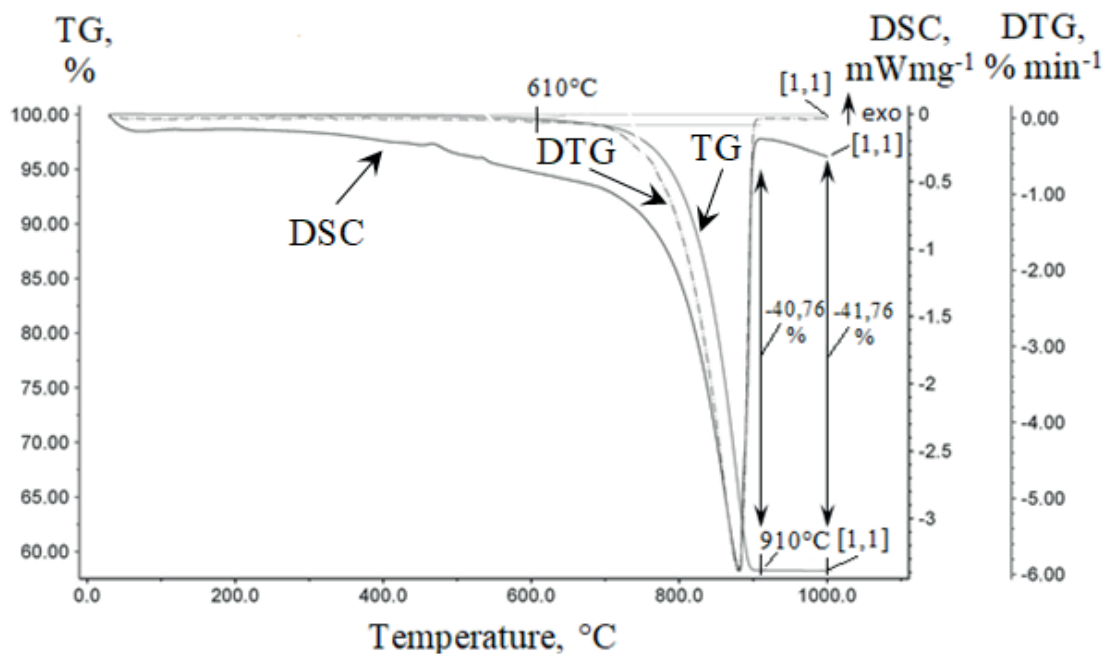
Fig. 3. XRD patterns of the limestones from the deposits: T – Trzuskawica, G – Górażdże, K – Kujawy – Piechcin: C – calcite, D – dolomite, I – illite, Kao – kaolinite, Q – quartz

shown in Table 2. Content of MgO equals about 0.80% mas.; the content is higher than detection limit for dolomite equal 0.5% (19). On this basis it is possible to estimate the content of dolomite in Kujawy – Piechcin limestone of about 3.5% by mas.

Weak peaks $2\theta_{CuK\alpha} \cong 8.8^\circ$ are also visible in the diffractograms of the Górażdże and Kujawy – Piechcin limestones; which is linked with illite; and also kaolinite ($2\theta_{CuK\alpha} \cong 12.4^\circ$). In the all XRD patterns, especially of Kujawy – Piechcin limestone, distinct peak ($2\theta_{CuK\alpha} \cong 26.7^\circ$) is visible. It corresponds with the strongest peak of quartz.

Thermogravimetric analyses (TGA)

The thermogravimetric curves of the limestones follow the same basic shape. Only in the case of the limestone Kujawy – Piechcin a difference in mass loss occurs; shown in Fig. 4. It is caused by the lower



Rys. 4. Analiza DSC/DTG/TG wapienia Kujawy – Piechcin. Atmosfera pomiaru: N_2 i O_2

Fig. 4. Thermal analysis DSC/DTG/TG of limestone Kujawy – Piechcin. Atmosphere of measurement: N_2 and O_2

Mniejsza zawartość kalcytu w wapieniu Kujawy – Piechcin jest związana z większym udziałem kwarcu. Wynika to także z analizy chemicznej podanej w tablicy 2.

Gęstość oznaczona metodą helową

Oznaczone gęstości helowe wapieni podano w tablicy 4. Gęstości te dla frakcji ziaren $< 0,063$ mm są większe od gęstości frakcji < 6 mm, prawdopodobnie w wyniku większego rozdrobnienia nie zawierają porów zamkniętych. Gęstości wapieni, podane w tablicy 4, bardzo niewiele różnią się od gęstości kalcytu wynoszącej $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (20).

content of $CaCO_3$, shown in chemical analysis. In the DTA curve there is a lack of clear endothermic peak related with kaolinite dehydroxylation and thermal decomposition of dolomite which occur within temperature range of $400 \div 750^\circ\text{C}$ (14). It is connected with low content of these phases.

Loss of the sample mass due to thermal decomposition of $CaCO_3$ is shown in Table 3.

Lower content of calcite in Kujawy – Piechcin limestone is connected with increased content of quartz. It is also confirmed by the chemical analysis shown in Table 2.

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI ANALIZ TERMOGRAWIMETRYCZNYCH
RESULTS OF THERMOGRAVIMETRIC ANALYSES

Złoże / Deposit	Udział fazowy kalcytu Phase content of calcite	Utrata masy próbki Loss of sample mass, %
Trzuskawica	98,9%	43,57
Górażdże	98,3%	43,32
Kujawy - Piechcin	92,5%	40,76

Tablica 5 / Table 5

GĘSTOŚĆ POZORNA I POROWATOŚĆ
APPARENT DENSITY AND POROSITY

Właściwości / Properties	Wapień/Limestone		
	Trzuskawica	Górażdże	Kujawy - Piechcin
Gęstość pozorna / Apparent density, g/cm ³	2,69	2,67	2,59
Porowatość / Porosity, %	0,33	2,32	6,99

Objętość porów, gęstość pozorna i porowatość wyznaczone metodą porozymetrii rtęciowej

Krzywe sumaryczne objętości porów w funkcji ich średnicy pokazano na rysunku 5, na którym zaznaczono strzałką pory o średnicy 50 nm stanowiące górną średnicę mezoporów według klasyfikacji IUPAC (21). Przebieg tych krzywych wykazuje, że zasadniczą część sumarycznej objętości porów w przypadku wszystkich wapieni należy do makroporów, o średnicy większej od 50 nm. Największą porowatość ma wapień Kujawy – Piechcin. Udział objętościowy mezoporów zwiększa się poczynając od wapienia Trzuskawica, a kończąc na wapieniu Kujawy – Piechcin.

Wyniki pomiarów gęstości pozornej i porowatości wapieni podano w tablicy 5. Gęstość pozorna wapieni jest mniejsza od gęstości kalcytu, będącego dominującym składnikiem wapieni.

Objętość porów wyznaczona metodą adsorpcji

Jak wynika z porównania krzywych rozkładu objętości porów pokazanych na rysunku 6 wapień Trzuskawica ma najmniejszą objętość porów w badanym zakresie średnic: od około 2 nm do około 200 nm. Większą objętość porów w tym zakresie średnic mają kolejno wapień Górażdże i Kujawy – Piechcin. Analogiczna kolejność występuje w zakresie mezoporów. Populacja porów o średnicach większych prawdopodobnie wynika z ich występowania na powierzchni próbek.

Analiza planimetryczna mikrostruktur

Wyniki analizy planimetrycznej mikrostruktur wapieni podano w tablicy 6. Analiza ta wykazuje, że wapień Trzuskawica i Górażdże mają mikrostrukturę sparytową. Jednak wapień Górażdże ma znacznie mniej ziaren należących do frakcji 15 ÷ 3000 μm. Bardzo podobną mikrostrukturę do tego ostatniego ma wapień Kujawy –

Tablica 4 / Table 4

GĘSTOŚĆ WAPIENI
HELIUM DENSITY OF LIMESTONES

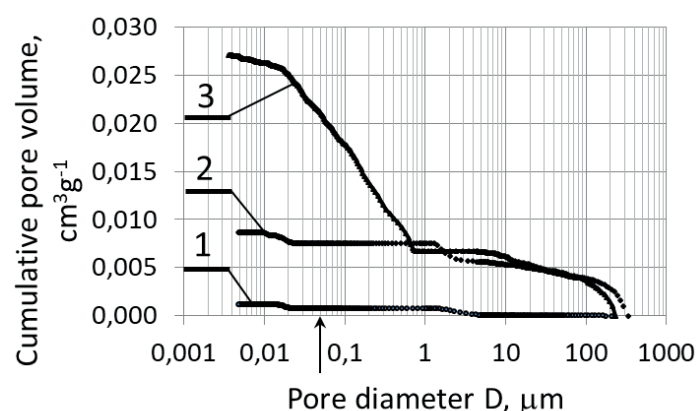
Złoże / Deposit	Frakcja / Fraction < 0,063 mm, g cm ⁻³	Próbka / Sample 6 mm, g cm ⁻³
Trzuskawica	2,72	2,71
Górażdże	2,73	2,71
Kujawy - Piechcin	2,72	2,71

Helium density

Measured helium densities of the limestones are shown in Table 4. Helium densities of the fraction < 0.063 mm are bigger than helium density of the fraction < 6 mm, probably they do not contain closed pores, due to grinding. Densities of limestones shown in Table 4 are differing very little from the density of calcite equal 2.7 g·cm⁻³ (20).

Pore volume, apparent density and porosity determined with mercury porosimetry

The cumulative curves of the pores volume vs. pores dimension are shown in Fig. 5, in which the pore dimension 50 nm is marked by an arrow and it is the upper limit of mesopores dimension according to IUPAC classification (20). The curves are showing



Rys. 5. Krzywe sumaryczne rozkładu wielkości porów w próbkach wapieni: 1 – Trzuskawica, 2 – Górażdże, 3 – Kujawy – Piechcin; strzałką zaznaczono średnicę 0,05 μm tj. 50 nm

Fig. 5. Cumulative curves of pore volume in samples of the limestones: 1 – Trzuskawica, 2 – Górażdże, 3 – Kujawy – Piechcin; pores equal to 0,05 μm i.e. 50 nm is marked by arrow

Tablica 6 / Table 6

ANALIZA PLANIMETRYCZNA
PLANIMETRIC ANALYSIS

Właściwości/Properties	Wapień/ Limestone		
	Truskawica	Górzdzę	Kujawy - Piechcin
Rodzaj porowatości Type of porosity	Porowatość wewnątrz ziaren wynikająca z obecności porów o wielkości około 1 µm oraz porowatość międzyziarnowa utworzona z porów w mikrycie kalcytowym, podrzędnie szczelinowa Intraparticle porosity resulting from presence of pores about 1 µm in size and interparticle porosity resulting from presence of pores in micritic calcite and low slit – shaped pores.	Porowatość międzyziarnowa wynikająca z obecności porów o wielkości 10+ 600 µm pomiędzy sparytem i mikrytem kalcytowym. Występuje porowatość szczelinowa oraz sporadycznie wewnątrz-ziarnowa. Interparticle porosity resulting from presence of pores of size 10 + 600 µm between calcitic sparite and calcitic micrite. Slit – shaped porosity and sporadically intraparticle porosity are visible.	Porowatość międzyziarnowa wynikająca z obecności porów o wielkości 3+ 60 µm w mikrycie kalcytowym oraz porowatość szczelinowa utworzona z porów o wymiarach 3+20 µm. Sporadycznie występuje porowatość wewnątrz ziaren utworzona z porów wielkości 5+10 µm. Interparticle porosity resulting from presence of pores 3+60 µm in size in calcitic micrite and slit – shaped porosity resulting from presence of pores 3+ 20 µm in size. Sporadically intraparticle porosity is visible due to presence of pores 5+10 µm in size.
Porowatość całkowita Total porosity P _c % vol.	<input type="checkbox"/> 2	<input type="checkbox"/> 4	<input type="checkbox"/> 4
Wielkość ziaren kalcytu Size of calcite grains, µm	Udział/Content, % vol.		
1000 - 3000	4	0	0
200 - 1000	6	1	0
100 - 200	4	4	2
15 - 100	29	18	14
5 – 15	36	41	49
< 4 (mikryt kalcytowy micrite)	19	32	31
Uwagi/Notes	Udział ziaren 100 – 300 µm wynosi 5% obj./ Content of grains 100 – 300 µm equals 5% vol.		

Piechcin, przy czym zawiera on znacznie mniej kryształów kalcytu należących do frakcji $15 \div 3000 \mu\text{m}$.

W podsumowaniu można stwierdzić, że badane mikrostruktury różnią się przede wszystkim zawartością dużych kryształów kalcytu o wielkości $15 \div 3000 \mu\text{m}$, co znajduje potwierdzenie w wynikach obserwacji mikroskopowych i może mieć znaczny wpływ na powstawanie szczelin szybkiego transportu CO_2 . Prawdopodobnie jest to przyczyną zwiększonej szybkości dysocjacji termicznej wapienia, czyli szybszego przebiegu tego procesu.

Uwzględniając dwa rodzaje mikrostruktury wapieni: sparytową i mikrytową oraz wspomnianą już anizotropię rozszerzalności termicznej kalcytu, wapień o teksturze sparytowej powinien wyróżniać się krótszym czasem dysocjacji termicznej, przebiegającej w tych samych warunkach.

Pękanie dużych kryształów kalcytu podczas ich rozkładu spowoduje prawdopodobnie powstanie porów szczelinowych. Natomiast uwolnienie CO_2 z małych kryształków tej fazy powodować może powstawanie pęknięć skurczowych, co również spowoduje przyspieszenie dysocjacji wapienia.

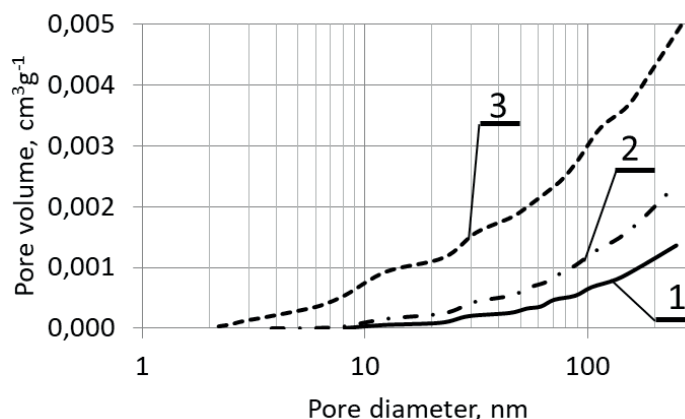
Przyczyną powstawania spękań skurczowych, ułatwiających transport CO_2 są przypuszczalnie również pory zamknięte w postaci inkluzji ciekło – gazowych, powodujące brak ciągłości w mikrostrukturze wapieni. Te zaburzenia mikrostruktury powodują prawdopodobnie pęknięcia ziaren, już w początkowej fazie dysocjacji.

Czynnikiem wpływającym na skrócenie czasu dysocjacji bryły wapienia jest również jego porowatość. Im większa porowatość, tym łatwiejszy będzie transport CO_2 ze strefy dysocjacji, co przyczyni się do zwiększenia szybkości tego procesu. Zarówno porozymetria ręciowa, oznaczenie gęstości pozornej jak i planimetryczne oszacowanie porowatości wykazują, że najmniejszą porowatość ma wapień Trzuskawica, a największą wapień - Kujawy – Piechcin. Przeprowadzona analiza planimetryczna wykazała szczelinowy kształt porów w wapieniach. Ich kształt będzie prawdopodobnie miał wpływ na szybkość transportu dwutlenku węgla, opuszczającego bryłę wapienia podczas dysocjacji.

W trakcie dysocjacji bryły wapieni zdarzają się również pęknięcia, które wywołują różnice właściwości produktów i substratów: CaO i CaCO_3 . W wapieniu Kujawy – Piechcin stwierdzono występowanie minerałów ilastych. Jest zatem bardzo prawdopodobne, że obecność tych minerałów spowoduje powstanie pęknięć międzyfazowych, a tym samym skróci czas dysocjacji termicznej.

5. Wnioski

Niektóre właściwości badanych wapieni wskazują na potrzebę uwzględnienia ich w prognozowaniu czasu dysocjacji termicznej, gdyż przyczyniają się do powstania dróg szybkiego transportu CO_2 w ulegającej dysocjacji bryle wapienia. Zakładając ten sam kształt i wielkość prażonej bryły oraz te same warunki kalcynacji, kształt i wymiary tych dróg, zależne od rodzaju wapienia, mają wpływ na szybkość transportu CO_2 .



Rys. 6. Porównanie krzywych sumarycznej objętości porów w wapieniach w funkcji średnicy porów: 1 – Trzuskawica, 2 – Górażdże, 3 – Kujawy – Piechcin

Fig. 6. Comparison of the cumulative curves of pore volume of the limestones vs. pore diameter: 1 – Trzuskawica, 2 – Górażdże, 3 – Kujawy – Piechcin

that the main part of the cumulative pores volume, in the case of all investigated limestones, are belonging to the macropores, having the dimensions higher than 50 nm. The highest porosity has the Kujawy – Piechcin limestone. The volumes of mesopores increase starting from the Trzuskawica limestone and ending on Kujawy – Piechcin limestone.

The results of measurements of apparent density and porosity of limestones are shown in Table 5. Apparent density of the limestones is lower in comparison with helium density of calcite, which is the dominating component of the limestones.

Pore volume determined using adsorption method

The comparison of the pore volume distribution curves – Fig. 6 is showing that the Trzuskawica limestone has the lowest pores volume in the investigated range of dimensions: from about 2 nm up to about 200 nm. The Górażdże and Kujawy – Piechcin limestones respectively have higher pores volume in that range of dimensions. Analogous order occurs in the mesopores range. Pore population with larger diameters is probably due to presence of the open pores on the samples surface.

Planimetric analysis of the microstructure

The results of planimetric analysis of the microstructure of the limestones are shown in Table 6. The analyses are showing that Trzuskawica and Górażdże limestones have fine – grained sparite microstructure. However, Górażdże limestone has much less grains belonging to fraction $15 \div 3000 \mu\text{m}$. Kujawy – Piechcin limestone has similar microstructure to the last one, but it contains much less calcite crystals, belonging to the fraction $15 \div 3000 \mu\text{m}$.

On the basis of these observations it is possible to state that the analyzed microstructures differ mainly in the content of big calcite crystals of the fraction $15 \div 3000 \mu\text{m}$, which is confirmed by the microscopy observations and it can have significant impact on the

Następujące właściwości oraz występowanie składników podrzędnych umożliwiają powstanie dróg szybkiego transportu CO₂:

1. rodzaj mikrostruktury: czas dysocjacji termicznej wapienia o mikrostrukturze sparytowej będzie krótszy od czasu dysocjacji wapienia o mikrostrukturze mikrytowej, w przypadku prażenia w tych samych warunkach,
2. zawartość dużych kryształów kalcytu: im ta zawartość jest większa i większe są kryształy tym szybciej wapień ulegnie dysocjacji termicznej ze względu na możliwość szybkiego transportu CO₂ w porach szczelinowych, zarówno w rdzeniu kalcynowanej bryły jak i w powstającej warstwie CaO,
3. zawartość porów zamkniętych w postaci inkluzji ciekło – gazowych będzie przyczyną lokalnego wzrostu ciśnienia i prawdopodobnie czynnikiem powodującym pękanie brył wapienia już podczas ich nagrzewania,
4. porowatość wapienia: duża porowatość ułatwia transport CO₂ ze strefy reakcji zwiększając jej szybkość,
5. powstawanie CaO: różnice we właściwościach CaCO₃ i CaO będą przyczyną powstania spękań międzyfazowych ułatwiających transport CO₂, który ma duży wpływ na szybkość reakcji dysocjacji termicznej wapienia.

Podziękowania

Autorzy dziękują Instytutowi Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie oraz AGH w Krakowie za sfinansowanie niniejszej pracy (Grant No 11.11.160.184).

Serdeczne podziękowania składamy prof. dr hab. inż. Piotrowi Wyszomirskiemu za cenną dyskusję wyników prezentowanych w niniejszej pracy.

Literatura / References

1. G. Seidel, H. Huckauf, J. Stark, Technologie des ciments, chaux, plâtre, 34-38, Edit. Septima, Paris 1980.
2. R. Lech, Thermal Decomposition of Limestone: Part 1 - Influence of Properties on Calcination Time, Sil. Ind., **71**, 103 – 109 (2006).
3. A. M. M. Soltan, W. A. Kahl, M. M. Hazem, M. Wendschuh, R. X. Fischer, Thermal microstructural changes of grain-supported limestones, Miner. Petrol., **103**, 9 -17 (2011).
4. H. Piringier, Lime shaft kilns, Energy Procedia, **120**, 75 – 95 (2017).
5. S. Yagi, D. Kunii, Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds, Fifth Symposium (International) on Combustion, 231 – 244, Van Nostrand Reinhold, New York 1954.
6. A. W. D. Hills, The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate, Chem. Eng. Sc., **23**, 297 – 320 (1968).
7. R. Lech, A mathematical model of thermal decomposition of limestones; Part 1 – Set of the model equations, Sil. Ind., **73**, 11 – 12, 205 – 218 (2008).
8. B. R. Stanmore, P. Gilot, Review - calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration, Fuel Processing Technology, **86**, 1707 – 1743 (2005).
9. A. B. Fuertes, G. Velasco, M. J. Fernandez, T. Alvarez, Analysis of the direct sulfation of calcium carbonate, Thermochim Acta, **242**, 161-172 (1994).

creation of the fast transport slits of CO₂. Probably it is the reason of the increased rate of thermal decomposition of limestone, meaning shorter time of the process.

Having regard to two types of limestone microstructures: sparitic and micritic and mentioned anisotropy of thermal expansion of calcite, sparitic limestone should assure shorter time of thermal decomposition, occurring in the same conditions.

Cracks of big calcite crystals during their calcination will probably cause formation of slit pores. The liberation of CO₂ from small grains in that phase can probably cause formation of shrinkage cracks which are also causing the acceleration of thermal decomposition.

The cause of shrinkage cracks formation, facilitating transport of CO₂, are probably also closed pores having fluid inclusions, which cause lack of continuity in microstructure of limestones. These microstructure irregularities are probably causing cracks of the grains in the initial phase of thermal decomposition.

Porosity of limestone is also a factor causing the shortening of thermal decomposition of limestone lump. The bigger the porosity of limestone, the easier the transport of CO₂ from dissociation zone, which contributes to higher rate of the process. Both mercury porosimetry, determination of apparent density and planimetric estimation of porosity show, that Trzuskawica limestone has the lowest porosity and the Kujawy – Piechcin limestone has the highest one. The planimetric analysis shows a slit shape of pores in limestones. Probably the shape of pores will have the impact on the CO₂ transport rate, leaving limestone lumps during dissociation.

During calcination of limestone lump cracks also happen, which cause differences of the product and substrates properties: CaO and CaCO₃. In the case of Kujawy – Piechcin limestone presence of clay minerals was found. Therefore, it is very likely that the presence of these minerals will cause interphase cracks, thereby shortening the time of thermal decomposition.

5. Conclusions

Some properties of the investigated limestones are indicating the need to be taken into account in forecasting of thermal decomposition time, because of their contribution to formation of fast transport routs of CO₂ in limestone lump, during their dissociation. Assuming the same shape and size of calcined lumps and the same thermal conditions of calcination, the shape and size of the routs, depending on type of limestone, has an impact on the rate of the CO₂ transport.

The following properties and occurrence of subordinate components allow the creation of fast transport routs of CO₂:

1. type of microstructure: thermal decomposition time of limestone having sparitic microstructure will be shorter than the dissociation time of limestone having micritic microstructure, in the case of the same calcination conditions,

10. M. J. H. Snow, J. P. Longwell, A. F. Sarofim, Direct sulfation of calcium carbonate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 268-273 (1988).
11. R. S. Boynton, *Chemistry and technology of lime and limestone*, 132 – 164, John Wiley and Sons Inc., New York, London, Sydney 1966.
12. J. A. H. Oates, *Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses*, 139 – 154, Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
13. P. Wyszomirski, M. Niesyt, T. Tobiła, R. Gajerski, Surowce dolomitowe przemysłu materiałów ogniotrwałych w świetle badań inkluzji ciekło-gazowych, str. 119, VIII Konferencja Polskiego Towarzystwa Ceramicznego, Zakopane, 22-25. 09. 2011.
14. A. Manecki, M. Muszyński (red.), *Przewodnik do petrografii*, 249, 252, 302 – 309, AGH UWND Kraków 2008.
15. P. Wyszomirski, K. Galos, Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego, 129 – 140, Kraków, UWND AGH 2007.
16. P. Szostak, Wpływ cieplnych warunków kalcynacji na czas dysocjacji termicznej wsadu kamienia wapiennego w piecu szybowym, Praca doktorska, WIMiC, AGH w Krakowie, 2017.
17. J. Chojnacki, *Krystalografia chemiczna i fizyczna*, 342 – 343, PWN, Warszawa 1961.
18. K. Kozłowski, W. Łopot, *Petrografia skał osadowych*, 189-209, Uniw. Śląski, Katowice 1989.
19. A. Gaweł, P. Wyszomirski, *Analiza rentgenograficzna*. W: H. Kościółko, R. Wyrwicki (red), *Metodyka badań kopalni ilastych*, 76 – 80, Wyd. PiG, Warszawa – Wrocław 1996.
20. H. J. Rösler, editor, *Lehrbuch der Mineralogie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979.
21. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, 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).
2. content of coarse calcite crystals: the higher is the content of these calcite crystals, the shorter will be the time of limestone decomposition due to the possibility of creation of fast transport of CO₂ in the slit pores both in core of calcined lump and in the layer of formed lime,
3. content of closed pores having of fluid – gaseous inclusions: presence of these pores will be the reason of the local pressure increase and probably the factor causing the cracking of limestone lumps, already during their heating,
4. porosity of limestone: high porosity of limestone makes easier the transport of CO₂ from reaction zone increasing its rate,
5. formation of CaO: differences in the properties of CaCO₃ and CaO will be the reason of formation of interphase cracks, facilitating the transport of CO₂ that has the high influence on the rate of limestone thermal dissociation.

Acknowledgements

The financial support from Institute of Ceramics and Building Materials, Glass and Building Materials Division, Cracow and AGH University of Science and Technology, Cracow, Poland is greatly acknowledged (grant No 11.11.160.184).

We would like to offer our sincere thanks to prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski for his valuable discussion of the results of the project.