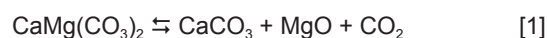


Właściwości wapna dolomitowego

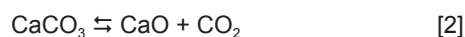
The properties of dolomitic lime

1. Wstęp

Wapno dolomitowe produkowane jest z dolomitów w wyniku rozkładu termicznego. Przebieg dysocjacji termicznej dolomitu jest przedmiotem ciągłych badań ze względu na produkty przejściowe powstające podczas reakcji dysocjacji termicznej oraz jej model kinetyczny (1, 2). Jednym z modeli dysocjacji termicznej dolomitu jest model dwuetapowy (3) opisujący przebieg dekarbonatyzacji dolomitu pod wyższym ciśnieniem parcjalnemu dwutlenku węgla w atmosferze gazów otaczających nagrzewaną próbkę dolomitu. W etapie pierwszym zachodzi reakcja:



Natomiast w etapie drugim następuje rozkład węglanu wapnia:



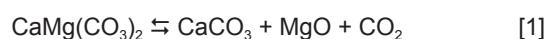
Warto, oprócz formalnego zapisu obu etapów dysocjacji termicznej dolomitu za pomocą równań [1] i [2], przytoczyć opis przebiegu obu reakcji zawarty w pracy Stocha (3). Autor stwierdza, że w pierwszym etapie dolomit rozkłada się na CaO, MgO i CO₂. Ale równocześnie zachodzi rekombinacja uwolnionego CO₂ i powstaje CaCO₃, który rozkłada się w wyższej temperaturze dając na krzywej DTA drugi pik endotermiczny. Jeśli masa próbki jest niewielka, to CO₂ uwolniony w pierwszym etapie jest łatwo usuwany z reagującego układu i obserwuje się tylko jeden pik endotermiczny podczas termicznego rozkładu niewielkiej próbki dolomitu. Pik endotermiczny związany z reakcją [2] przesuwają się w kierunku wyższych temperatur ze wzrostem ciśnienia parcjalnemu dwutlenku węgla w otoczeniu dekarbonatyzowanej próbki. Innym zmianom ulega pierwszy pik endotermiczny, gdyż wraz ze wzrostem ciśnienia parcjalnemu CO₂ w zakresie stężeń 0 do 20% temperatura początku dysocjacji obniża się. Przy dalszym wzroście ciśnienia parcjalnemu CO₂ pik endotermiczny przesuwają się w kierunku wyższych temperatur (4, 5).

Standardową entalpię i entropię reakcji [1] w dwuetapowym modelu dysocjacji termicznej dolomitu oblicza się ze wzorów [3, 4] (6 – 8):

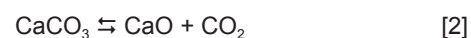
1. Introduction

Dolomitic lime is produced from dolomite after thermal decomposition. The process of dolomite thermal dissociation is the subject of continuing investigations because of the intermediate products formed during thermal dissociation and its kinetic model (1, 2).

Thermal dissociation model of dolomite is the two-stage model (3) describing of decarbonisation of dolomite at a higher partial pressure of carbon dioxide in surrounding gases of heated dolomite sample. In the first stage of the model from chemical point of view the following reaction occurs:



Thermal decomposition of calcium carbonate in the second stage occurs according to the reaction:



In addition to the formal record of the two stages of thermal dissociation of dolomite defined by the equations [1] and [2] it is also worth to present a description of the advancement of the above two reactions given by Stoch (3). The author states that in the first stage dolomite decomposes into CaO, MgO and CO₂. But at the same time the recombination of the released CO₂ occurs and CaCO₃ is formed, which decomposes at higher temperature. It is visible on DTA curve, as the second endothermic peak. If the mass of calcined sample is small, the CO₂ released in the first stage is readily removed from the reacting system and there is only one endothermic peak observed during the thermal decomposition of the small sample. The endothermic peak associated with the reaction [2] moves toward higher temperatures with an increase in carbon dioxide partial pressure in environment of decarbonised sample. The first endothermic peak is changing differently, because with the increase of CO₂ partial pressure in concentration range from 0 to 20% beginning temperature of thermal decomposition decreases. With a further increase in the partial pressure of CO₂ the endothermic peak shifts toward the higher temperatures (4, 5).

The standard enthalpy and entropy of the reaction [1], which is part of the two-stage thermal dissociation model of dolomite, is calculated from the formulas [3, 4] (6, 7, 8):

$$\Delta H_T^0 = 124787,57 - 152,62 \cdot (T - 298,15) - 45,16 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298,15^2) - 6,59 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right), \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} [3]$$

$$\Delta S_T^0 = 210,16 - 152,62 \cdot \ln \left(\frac{T}{298,15} \right) - 90,31 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298,15) - 3,30 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298,15^{-2}), \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} [4]$$

Równowagowe ciśnienie dwutlenku węgla w temperaturze T na froncie reakcji oblicza się pod warunkiem, że $\Delta G = 0$ z wzoru [5] (7, 8):

$$p = p^0 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \right)}, \text{ Pa} [5]$$

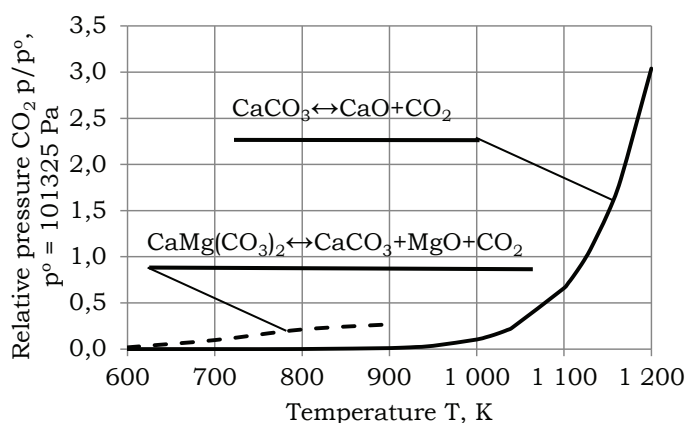
gdzie: $R = 8,3143, \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ jest uniwersalną stałą gazową, a $p^0 = 1013 \text{ hPa}$ ciśnieniem standardowym.

Standardową entalpię i entropię reakcji [2] zgodnie z dwuetapowym modelem dysocjacji termicznej dolomitu, to znaczy dysocjacji CaCO_3 , oblicza się ze wzorów [6] i [7] (6-8).

$$\Delta H_T^0 = 179174,11 - 10,76 \cdot (T - 298,15) - 4,19 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298,15^2) - 10,47 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right), \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} [6]$$

$$\Delta S_T^0 = 164,95 - 10,76 \cdot \ln \left(\frac{T}{298,15} \right) - 8,37 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298,15) - 5,24 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298,15^{-2}), \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} [7]$$

Wyniki obliczeń ciśnienia dwutlenku węgla na froncie reakcji w stanie równowagi są pokazane na rysunku 1. Jak widać z krzywych pokazanych na rysunku 1 w pierwszym etapie dysocjacji dolomitu na froncie reakcji rośnie ciśnienie dwutlenku węgla uwolnionego w wyniku reakcji rozkładu do temperatury około 910 K. Następnie



Rys. 1. Ciśnienie dwutlenku węgla w funkcji temperatury frontu reakcji dysocjacji termicznej dolomitu w stanie równowagi według modelu dwuetapowego.

Fig. 1. Pressure of carbon dioxide vs. temperature of thermal dissociation front of dolomite in equilibrium state according to the two-stage model.

$$\Delta H_T^0 = 124787,57 - 152,62 \cdot (T - 298,15) - 45,16 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298,15^2) - 6,59 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right), \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} [3]$$

$$\Delta S_T^0 = 210,16 - 152,62 \cdot \ln \left(\frac{T}{298,15} \right) - 90,31 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298,15) - 3,30 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298,15^{-2}), \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} [4]$$

The carbon dioxide equilibrium pressure at temperature T at the reaction front is calculated according to the equation [5] in the condition that $\Delta G = 0$. The equation [5] for the calculation of carbon dioxide pressure is presented below (7, 8):

$$p = p^0 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \right)}, \text{ Pa} [5]$$

where: $R = 8,3143, \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ is the universal gas constant, and $p^0 = 1013 \text{ hPa}$ is standard pressure.

Standard enthalpy and entropy of the reaction [2] in the two-stage model of thermal dissociation of dolomite, that is decarbonisation of calcium carbonate, were calculated from the formulas [6, 7] (6 – 8):

$$\Delta H_T^0 = 179174,11 - 10,76 \cdot (T - 298,15) - 4,19 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298,15^2) - 10,47 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right), \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} [6]$$

$$\Delta S_T^0 = 164,95 - 10,76 \cdot \ln \left(\frac{T}{298,15} \right) - 8,37 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298,15) - 5,24 \cdot 10^5 \cdot (T^{-2} - 298,15^{-2}), \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} [7]$$

Equilibrium pressure of carbon dioxide at the reaction front in temperature T in the two-stage dissociation model of dolomite dissociation is calculated from the formula [5].

The calculation results of the carbon dioxide pressure at reaction front in the equilibrium state are shown in Fig. 1. As it can be seen from the curves shown in Fig. 1, at the first stage of the thermal dissociation of dolomite at the reaction front the carbon dioxide pressure increases as a result of the thermal decomposition of the dolomite up to the temperature of about 910 K. Subsequently thermal decomposition of calcium carbonate occurs which became the dominant process of the carbon dioxide liberation.

Butt and Timaszew (9) determined the peak temperature ranges on the DTA curve for both endothermic peaks of dolomite thermal dissociation. The beginning and the end of the first endothermic peak covers the temperature range 730 - 790°C. And in the case of the second endothermic peak associated with the thermal dissociation of calcium carbonate resulting from recombination, the beginning and the end of the peak falls within the temperature range of 830 - 940°C.

dominującym procesem uwalniającym dwutlenek węgla w strefie termicznego rozkładu dolomitu staje się rozkład termiczny węglanu wapnia.

Butt i Timaszew (9) wyznaczyli na krzywej DTA zakresy temperatury obu pików endotermicznych dysocjacji termicznej dolomitu. Początek i koniec pierwszego pików endotermicznego obejmuje przedział temperatur 730°C – 790°C. A w przypadku drugiego pików endotermicznego, związanego z dysocjacją termiczną węglanu wapnia powstałego w wyniku rekombinacji, początek i koniec pików mieszczą się w zakresie temperatur 830°C – 940 °C.

Z kolei Pelovski i in. (10) w wyniku badań dolomitu o składzie Ca – 24,07%, Mg-12,69%, Cr – 0,002%, Na-0,02%, K-0,02% stwierdzili, że pierwszy pik endotermiczny na krzywej DTA występuje w zakresie temperatur 590°C – 810°C, a drugi w zakresie 810°C – 900°C. Jednocześnie wyniki ich badań wskazują na możliwość rozpoczęcia dysocjacji termicznej węglanu wapnia przed zakończeniem dysocjacji termicznej węglanu magnezu co zgadza się z wynikiem obliczeń ciśnienia dwutlenku węgla na froncie reakcji przedstawionym na rysunku 1. W doświadczeniach nagrzewanie próbki dolomitu prowadzili z szybkością 5 K·min⁻¹ (10).

Wyniki badań dysocjacji termicznej próbek o masie 100 mg czystego dolomitu, o uziarnieniu mniejszym od 0,250 mm, wysuszonych w temperaturze 120°C, nagrzewanych z szybkością 10°C·min⁻¹ przeprowadzone przez Köka i Smykatz-Klossa (11) wykazały występowanie pierwszego pików endotermicznego na krzywej DTA w temperaturze 790°C i drugiego w temperaturze 890°C. Z przeprowadzonych badań również wynika, że w gazowej atmosferze zawierającej dwutlenek węgla dysocjacja termiczna dolomitu jest procesem dwuetapowym. Natomiast w obojętnej atmosferze azotu dysocjacja termiczna dolomitu jest procesem jednoetapowym.

2. Materiały i metody

Do badań właściwości wapna dolomitowego wybrano dolomity pochodzące ze złóż w Odrzychowicach, Brudzowicach i Winnej. Użyty w badaniach dolomit ze złoża w Odrzychowicach jest odmianą białą i pochodzi z okresu staropaleozoicznego. Z kolei dolomit ze złoża w Brudzowicach pochodzi z okresu żywego. Natomiast dolomit dewoński ze złoża w Winnej pochodzi z okresu eiflu.

Walcowe próbki tych dolomitów o średnicy równej wysokości wynoszącej 50 mm poddano dysocjacji w strumieniu powietrza i w strumieniu mieszaniny powietrza oraz 45,16% objętościowych dwutlenku węgla. Rozkład próbek dolomitu prowadzono w piecu elektrycznym z szybkością nagrzewania wynoszącą około 3,9 K·min⁻¹. Stanowisko badawcze jest szczegółowo opisane w pracy autora (12).

Do oznaczenia gęstości helowej stosowano analizator AccuPyc 1330 V1.00. Gęstość pozorną i porowatość oznaczano analizatorem GeoPyc 1360 V3.01. Do pomiarów histerezy adsorpcji, powierzchni właściwej BET, objętości mikroporów i mezoporów stosowano analizator ASAP 2010 V5.03. Wszystkie analizatory

Pelovski et al (10) investigated thermal decomposition of dolomite containing Ca – 24.07%, Mg – 12.69%, Cr – 0.002%, Na – 0.02%, K – 0.02% and they determined that the first endothermic peak on the DTA curve occurs in the temperature range of 590 - 810°C, and the second peak in the range of 810 - 900°C. However, the results of their investigations indicate the possibility of beginning of calcium carbonate thermal dissociation before the end of thermal dissociation of magnesium carbonate, which corresponds to the calculation results of the carbon dioxide pressure at the reaction front shown in Fig. 1. In their experiments, the heating of the dolomite sample was carried out at a rate of 5 K min⁻¹.

The thermal dissociation result of a samples with the mass of 100 mg of pure dolomite, fraction below 0.250 mm, dried at 120°C, heated at the rate of 10°C·min⁻¹ carried out by Kök and Smykatz-Kloss (11) showed the presence of the first endothermic peak on the DTA curve at the temperature of 790°C and the second at temperature of 890°C. The investigation results also indicated that the thermal dissociation of the dolomite in gas mixture containing carbon dioxide is a two-stage process. However, if the dolomite sample is calcined in inert nitrogen atmosphere the thermal decomposition of dolomite is a one-stage process.

2. Materials and methods

Dolomitic lime were produced using the dolomites from the deposits in Odrzychowice, Brudzowice and Winna (Poland). Properties of the dolomites were investigated. Dolomite from the Odrzychowice deposit was of a white type and it is of Lower Palaeozoic formation. Dolomite from the Brudzowice deposit originated from the Devonian period and the samples from Givetian era were used in the investigations. However, dolomite from the Winna deposit was formed in the Devonian period, but of Eifelian era. Cylindrical samples of the dolomites were decarbonised in fluxes of the air and of the mixture of the air and 45,16% volume of carbon dioxide. The nominal sample diameter was 50 mm and equalled to the nominal sample height. Calcination of the samples was performed in an electric furnace with a heating rate of 3.9 K min⁻¹. The research set up is described in detail in the author paper (12).

The density was tested using the analyser AccuPyc 1330 V1.00. The apparent density and porosity were determined using the analyser GeoPyc 1360 V3.01. Adsorption hysteresis, BET specific surface area, micropore and mesopore volumes measurements were performed using the ASAP 2010 v5.03 analyzer. These analyzers are from Micromeritics Instrument Corporation.

3. Lime test results and discussion

The properties of the dolomitic lime samples obtained by decarbonisation of dolomite samples placed in flux of the air are summarized in Table 1.

są firmy Micromeritics Instrument Corporation.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI WAPNA DOLOMITOWEGO OTRZYMANEGO W WYNIKU ROZKŁADU W STRUMIENIU POWIETRZA

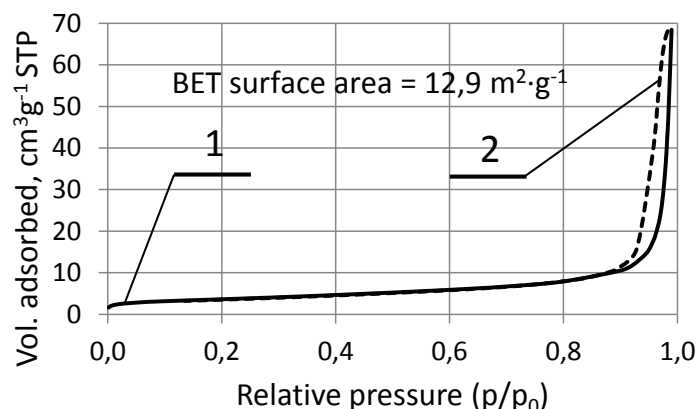
THE PROPERTIES OF DOLOMITE LIME OBTAINED BY DISSOCIATION IN AIR STREAM

3. Wyniki badań próbek wapna i ich dyskusja

3.1. Właściwości wapna dolomitowego otrzymanego w wyniku dekarbonatyzacji próbek w strudze powietrza

Właściwości wapna dolomitowego, otrzymanego przez dekarbonatyzację próbek dolomitu umieszczonych w strudze powietrza, podano w tablicy 1. Wapno z dolomitu pochodzącego ze złoża w Odrzychowicach różni się właściwościami od pozostałych próbek wapna. Natomiast występuje podobieństwo właściwości wapna z termicznego rozkładu dolomitów pochodzących ze złóż w Brudzowicach i Winnej.

Uwagę zwraca przede wszystkim około 2,5 krotnie większa objętość mezoporów w wapnie z dolomitu odrzychowickiego, w porównaniu z pozostałymi próbkami wapna. Różnica w objętości mezoporów stwierdzona w próbkach wapna znajduje swoje potwierdzenie w histerezach adsorpcji przedstawionych na rysunkach 2 i 3. Histereza adsorpcji wapna z dolomitu odrzychowickiego jest dobrze wykształcona właśnie ze względu na większą objętość mezoporów, w których zachodzi kondensacja kapilarna. Natomiast kształt pętli histerez adsorpcji [rysunki 2 i 3] jest podobny do kształtu pętli histerezy typu H3 (13), co wskazuje na występowanie porów szczelinowych w próbkach wapna dolomitowego. Kształt i wielkość porów wpływa na opory przepływu dwutlenku węgla w czasie dekarbonatyzacji, co pociąga za sobą



Rys. 2. Histereza adsorpcji wapna dolomitowego otrzymanego z dolomitu odrzychowickiego w wyniku rozkładu w strumieniu powietrza: 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 2. The adsorption hysteresis of lime from Odrzychowice dolomite, produced in the air stream: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

Właściwość Property	Wapno dolomitowe/Dolomite lime dolomit ze złoża/dolostone from the deposit:		
	Odrzychowice	Brudzowice	Winna
Gęstość helowa Helium density, $\rho_{He}, g \cdot cm^{-3}$	2,9909 ± 0,0012	3,1069 ± 0,0018	3,0548 ± 0,0009
Gęstość pozorną Apparent density, $\rho_a, g \cdot cm^{-3}$	2,1825 ± 0,0114	1,8456 ± 0,0146	2,0643 ± 0,0094
Objętość porów* Pore volume, $V, cm^3 \cdot g^{-1}$	0,12	0,22	0,16
Porowatość całkowita Total porosity, $P_c, \%$	27,0	40,6	32,4
Powierzchnia BET BET Surface area, $S_{BET}, m^2 \cdot g^{-1}$	12,9	9,1	8,5
Objętość mezoporów Volume of mesopores, $V_{mes}, cm^3 \cdot g^{-1}$	0,10	0,04	0,04
Objętość makroporów** Volume of macropores, $V_{mac}, cm^3 \cdot g^{-1}$	0,02	0,18	0,12
Dominująca populacja mezoporów Dominant pore population, N_m	10 - 150	10 - 150	10 - 150

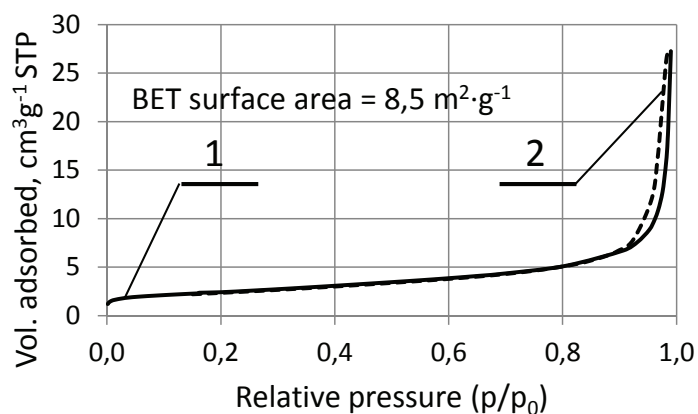
Uwagi/ Notes:

$$*, V = (\rho_{He} - \rho_a) / (\rho_{He} \cdot \rho_a)$$

$$**, V_{mac} = v - V_{mes}$$

3.1. Properties of dolomitic lime obtained by decarbonisation of samples in flux of air

Dolomite lime produced from dolomite originating from the Odrzychowice deposit differs in its properties in comparison with the properties of the remaining lime samples, as it is shown in Table 1. Whereas, the results from Table 1 indicate the similarity of the lime properties produced by thermal dissociation of dolomites from Brudzowice and Winna. Volume of mesopores in lime produced from the Odrzychowice dolomite is about 2.5 times bigger compared to the remaining samples. The difference in the mesopores volume found in the lime samples is confirmed by the adsorption hysteresis shown in Figs. 2 and 3. The adsorption hysteresis of the lime from the Odrzychowice dolomite is well shaped because of bigger volume of mesopores, in which capillary condensation occurs. However, the adsorption hysteresis loops shown in Figs. 2 and 3 are similar to the shape of the hysteresis loop of type H3 (13), which indicates the presence of slit pores in the dolomite lime. The shape and size of pores affect the flow resistance of carbon dioxide during decarbonisation, which causes a different rate and different decarbonisation time of different dolomites. As shown in Table 1, the volume of macropores in dolomite lime from Brudzowice and Winna is higher by order of magnitude than the volume of macropores in lime produced from the Odrzychowice dolostone. The different texture of discussed lime is also confirmed by the bigger BET surface area measured in case of lime obtained using of the Odrzychowice dolomite.



Rys. 3. Histereza adsorpcji wapna dolomitowego otrzymanego z dolomitu Winna w wyniku rozkładu w strumieniu powietrza: 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

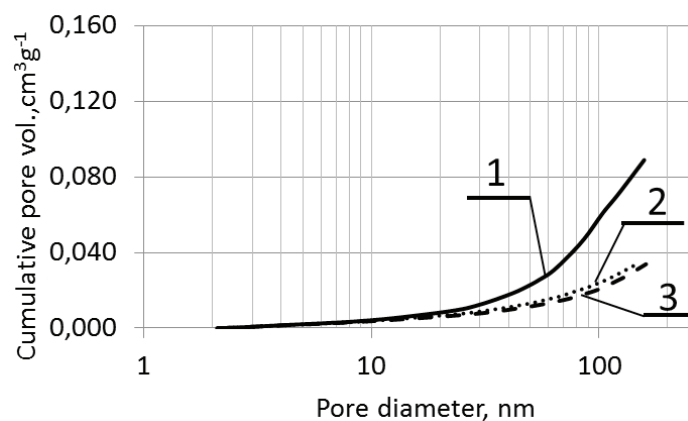
Fig. 3. The adsorption hysteresis of lime from Winna dolomite, produced in the air stream: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

różną szybkością i różny czas rozkładu różnych dolomitów. Jak widać z wyników podanych w tabelicy 1 objętość makroporów w próbkach wapna z dolomitów pochodzących ze złóż Brudzowice i Winna jest o rząd wielkości większa od objętości makroporów w wapnie z dolomitu ołdrzychowickiego. O różnej teksturze tych próbek wapna świadczy również znacznie większa powierzchnia BET, wapna uzyskanego z dolomitu ołdrzychowickiego.

Wykazane różnice i podobieństwa właściwości badanych próbek wapna znajdują również swoje potwierdzenie w wynikach badań przebiegu zmienności skumulowanej objętości porów w funkcji średnicy porów. W każdej z badanych próbek występuje wzrost objętości porów, przy czym ze względu na dużą objętość mezoporów w przypadku wapna otrzymanego z dolomitu ołdrzychowickiego przyrost ten jest bardzo duży w zakresie większych średnic porów. Natomiast przebieg krzywych w przypadku wapna z dolomitu ze złóż w Brudzowicach i Winnej pokazany na rysunku 4 jest niemal identyczny, ze względu na podobieństwa ich właściwości [tabela 1].

3.2. Właściwości wapna dolomitowego otrzymanego w wyniku dekarbonatyzacji próbek w strumieniu mieszaniny powietrza i 45,16 % obj. CO₂

Właściwości próbek wapna dolomitowego otrzymanych przez dekarbonatyzację dolomitu w strumieniu mieszaniny powietrza i 45,16 % obj. dwutlenku węgla zestawione są w tabelicy 2. Ponownie widać, że wapno z dolomitu ołdrzychowickiego różni się właściwościami od pozostałych próbek wapna, z dolomitów pochodzących ze złóż w Brudzowicach i Win-



Rys. 4. Skumulowana objętość porów w funkcji średnicy porów (D) w przypadku próbek wapna otrzymanych przez rozkład dolomitu w strumieniu powietrza: 1 – wapno z dolomitu ołdrzychowickiego, 2 – wapno z dolomitu w Brudzowicach, 3 – wapno z dolomitu z Winnej.

Fig. 4. Cumulative pore volume vs. pore diameter (D) of lime produced by dissociation of dolomite in the air flux: 1 – lime from dolomite of the Ołdrzychowice, 2 – lime from Brudzowice dolomite, 3 – lime from Winna dolomite.

The differences and similarities in properties of the analysed lime shown above are also confirmed by the results of investigation of changes of cumulative pore volume vs. pore diameter. Each tested lime showed growth of the pore volume, but due to the large mesopores volume obtained in the case of the Ołdrzychowice dolomite lime the increase is very high in the range of the bigger

Tabela 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI PRÓBEK WAPNA DOLOMITOWEGO OTRZYMANEGO PRZEZ ROZKŁAD DOLOMITU W STRUMIENIU MIESZANINY POWIETRZA I 45,16 % OBJĘTOŚCIOWYCH DWUTLENKU WĘGLA

THE PROPERTIES OF DOLOMITE LIME PRODUCED FROM DOLOMITE SAMPLES PLACED IN STREAM OF MIXTURE CONSISTING OF THE AIR AND 45.16% VOLUME OF CARBON DIOXIDE

Właściwość/Property	Wapno dolomitowe/Dolomite lime dolomit ze złoża/dolomite from the deposit:		
	Ołdrzychowice	Brudzowice	Winna
Gęstość helowa Helium density, ρ_{He} , g·cm ⁻³	3,3354 ± 0,0039	3,4600 ± 0,0019	3,4343 ± 0,0030
Gęstość pozorna/ Apparent density, ρ_a , g·cm ⁻³	1,5550 ± 0,0046	1,3997 ± 0,0133	1,4492 ± 0,0070
Objętość porów* Pore volume, V cm ³ ·g ⁻¹	0,34	0,43	0,40
Porowatość całkowita Total porosity, P _c , %	53,4	59,5	57,8
Powierzchnia BET BET Surface area, S _{BET} , m ² ·g ⁻¹	4,4	2,1	1,9
Objętość mezoporów Volume of mesopores, V _{mes} , cm ³ ·g ⁻¹	0,015	0,005	0,006
Objętość makroporów** Volume of macropores, V _{mac} , cm ³ ·g ⁻¹	0,325	0,425	0,394
Dominująca populacja mezoporów Dominant pore population, nm	10 - 150	10 - 150	10 - 150

*, ** Uwagi takie same jak pod tabelicą 1 / Notes the same as for Table 1

nej. Wapno z dolomitu ołdrzychowickiego ma mniejszą sumaryczną objętość porów. Podobnie jak poprzednio powierzchnia właściwa wapna z dolomitu ołdrzychowickiego jest znacznie większa od powierzchni właściwej pozostałych próbek wapna. Wapno uzyskane z dolomitu ołdrzychowickiego ma o rząd wielkości większą objętość mezoporów i mniejszą objętość makroporów.

Powyższe obserwacje są potwierdzone również przez kształt pętli histerezy adsorpcji. Ze względu na większą objętość mezoporów w wapnie z dolomitu ołdrzychowickiego w porównaniu z pozostałymi próbkami wapna pętla histerezy adsorpcji dla tego wapna [rysunek 5] jest bardzo słabo zaznaczona. W przypadku pozostałych próbek wapna pętla histerezy adsorpcji jest prawie niewidoczna, jak to widać na rysunku 6. Świadczy to o znacznej przewodzie makroporów podanej w tablicy 2, w których nie zachodzi kondensacja kapilarna. O znacznej przewodzie makroporów w próbkach wapna z dolomitów z Brudzowic i Winnej dobitnie świadczą przebiegi zmienności przyrostu objętości porów.

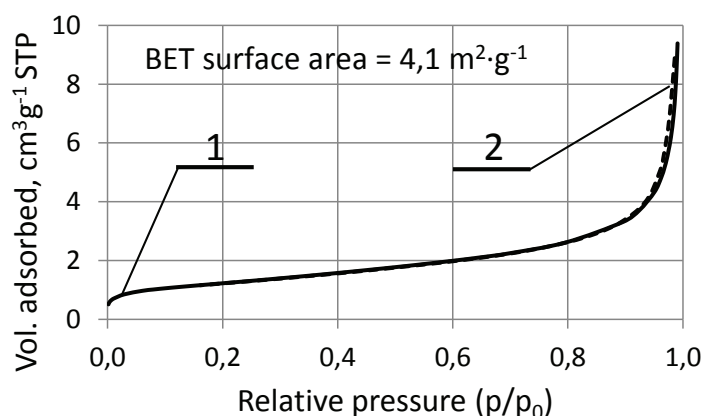
Krzywe skumulowanej objętości porów w funkcji średnicy poru (D) w przypadku próbek wapna z dolomitów z Brudzowic i Winnej mają słabo zaznaczoną tendencję wzrostu co wynika z większej dwurzędowej objętości makroporów w porównaniu z objętością mezoporów. Proporcja między objętością makroporów w odniesieniu do objętości mezoporów jest trzy – czterokrotnie większa w przypadku próbek wapna z dolomitów z Brudzowic i Winnej niż w przypadku wapna z dolomitu ołdrzychowickiego. Powoduje to szybki wzrost krzywej 1 pokazanej na rysunku 7.

Porównanie wzrostu objętości porów wapna, którego rozkład nastąpił w strudze powietrza lub w mieszaninie powietrza z dwutlenkiem węgla, wykazuje znacznie mniejszą porowatość próbek uzyskanych w strudze powietrza. Porowatość próbek wapna uzyskanych w strudze powietrza jest o 7 do ponad 9 razy większa w porównaniu z porowatością próbek, których dysocjacja odbyła się w mieszaninie powietrza z CO_2 .

3.3. Wpływ składu mieszaniny gazów, w których nastąpiła dysocjacja dolomitu na właściwości otrzymanego wapna

Przeprowadzona dotąd analiza wykazała występowanie podobieństw i różnic właściwości wyprodukowanych próbek wapna zależnych od pochodzenia dolomitów użytych w badaniach. Trzeba jednak także zwrócić uwagę na różnice właściwości badanych próbek wapna wynikające ze składu mieszaniny gazów, w których następowała dysocjacja próbek dolomitów.

Otrzymane wyniki badań zestawione w tablicach 1 i 2 świadczą przede wszystkim o dużym wpływie składu mieszaniny gazów, w których przebiegała dekarbonatyzacja dolomitu na porowatość i strukturę porów otrzymanego wapna. Zmiana składu gazów, w których powietrze częściowo zastąpiono dwutlenkiem węgla spowodowała 2 – 3 krotny wzrost sumarycznej objętości porów w otrzymanych próbkach wapna. Wzrosła porowatość całkowita, znacznie zmniejszyła się objętość mezoporów przy bardzo wyraźnym wzroście objętości makroporów, a także nastąpiło duże



Rys. 5. Histereza adsorpcji wapna dolomitowego otrzymanego z dolomitu Ołdrzychowice w strumieniu mieszaniny powietrza i 45,16% obj. dwutlenku węgla: 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 5. The adsorption hysteresis of lime produced from the Ołdrzychowice dolomite calcined in the air stream and 45.16% vol. of carbon dioxide mixture: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

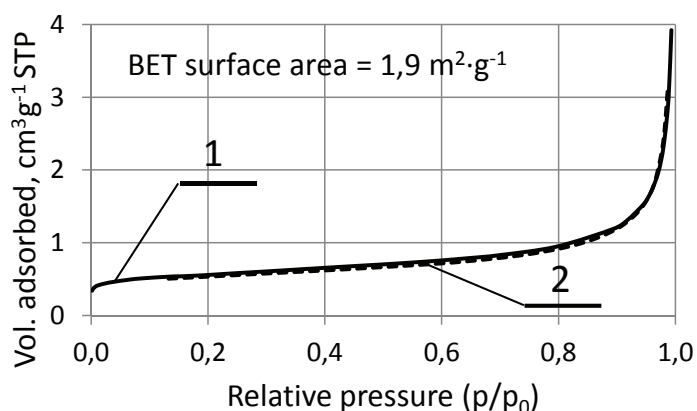
pore diameters. However, the runs of the plots for dolomite lime produced using the dolomite from the Brudzowice and Winna deposits shown in Fig. 4 are almost identical, due to the similarity of the properties shown in Table 1.

3.2. Dolomitic lime obtained by decarbonisation of samples in the stream of the mixture of the air and 45.16% vol. of carbon dioxide during calcination

Dolomitic lime properties obtained by decarbonisation of dolomite in the stream of the air and 45.16% vol. of carbon dioxide mixture are summarized in Table 2. Again, it is apparent that the lime produced from dolomite originating from the Ołdrzychowice deposit differs in its properties from the remaining lime, obtained using of the dolomites from the Brudzowice and Winna deposits. Texture of dolomite lime obtained from the Ołdrzychowice dolomite has a lower total pore volume. Similarly as before, the specific surface area of dolomite lime obtained from the Ołdrzychowice dolomite is much higher than the specific surface area of the remaining lime. Lime produced using of the Ołdrzychowice dolomite is distinguished by one order of magnitude higher volume of mesopores and lower volume of macropores.

These observations are also confirmed by the shape of the adsorption hysteresis loops. Due to the higher volume of mesopores in lime produced using of the Ołdrzychowice dolomite in comparison with the other examined limes the adsorption hysteresis loop measured for the lime and shown in Fig. 5 is visible, although it is slightly depicted. In case of the other limestones, adsorption hysteresis loops are almost invisible, as shown in Fig. 6. It indicates a significant dominance of macropores, also shown in Table 2, in which the capillary condensation does not occur.

The plots of cumulative pore volume vs. pore diameter (D) measured for lime produced of the dolomites from the Brudzowice and



Rys. 6. Histereza adsorpcji wapna z dolomitu Winna prażonego w strumieniu mieszaniny powietrza i 45,16% objętościowych CO₂: 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 6. The adsorption hysteresis of lime produced from the Winna dolomite deposit calcined in flux of the air mixture with carbon dioxide: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

zmniejszenie powierzchni właściwej.

4. Reaktywność próbek wapna z Ołdrzychowic

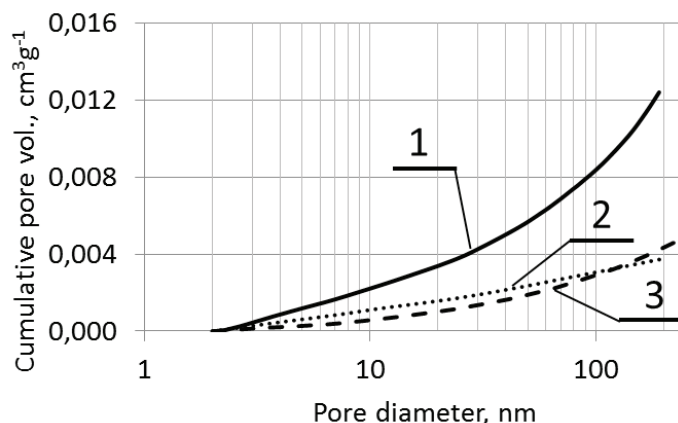
Reaktywność próbek wapna z dolomitu z Ołdrzychowic badano zgodnie z normą PN-EN 459-2:2010 Wapno budowlane. Metody badań. W badaniach stosowano wagę AJ-8200CE Vibra, aparat do badania reaktywności wapna firmy PiWUFU Limes oraz rejestrator temperatury Pt 1000.

Próbki wapna wstępnie rozkruszono, a następnie ręcznie rozdrobiono w moździerzu aż uzyskania ziaren mniejszych od 0,5 mm i przesiano przez sito o tym wymiarze. Próbki wapna rozdrabniano w pomieszczeniu o bardzo małej wilgotności względnej, nie przekraczającej 10%.

Krzywe gaszenia próbek wapna z dolomitu z Ołdrzychowic pokazano na rysunku 8. Kilkakrotnie powtórzony pomiar temperatury w trakcie hydratacji wapna zawsze wykazywał wyższą temperaturę w przypadku wapna z dolomitu, którego rozkład przebiegał w strumieniu powietrza, natomiast niższą w mieszaninie powietrza i dwutlenku węgla. Równocześnie wapno dolomitowe uzyskane w strumieniu powietrza ulegało szybszej hydratacji i osiągnęło wyższą temperaturę w porównaniu z próbką wapna otrzymanego w strumieniu mieszaniny powietrza z dwutlenkiem węgla. Wynika to wyraźnie z krzywych pokazanych na rysunku 8. Krzywe hydratacji pozostałych próbek wapna z dolomitów z Brudzowic i Winnej miały taki sam przebieg.

5. Wnioski

Analiza właściwości próbek wapna uzyskanego z trzech dolomitów z różnych złóż wykazała duże różnice ich właściwości, wynikające przede wszystkim z różnej porowatości i struktury porów. Znaczne różnice występują przede wszystkim w przypadku wapna z dolomi-



Rys. 7. Skumulowana objętość porów w funkcji średnicy poru (D) próbek wapna otrzymanych w strudze mieszaniny powietrza i 45,16% obj. dwutlenku węgla: 1 – wapno z dolomitu pochodzącego ze złoża w Ołdrzychowicach, 2 – wapno z dolomitu pochodzącego ze złoża w Brudzowicach, 3 – wapno z dolomitu pochodzącego ze złoża w Winnej

Fig. 7. The cumulative pore volume vs. pore diameter (D) of lime produced by calcination of dolomite in flux of the mixture of the air and 45.16% of carbon dioxide: 1 – lime produced of the Ołdrzychowice dolomite, 2 – lime produced from the Brudzowice dolomite, 3 – lime produced from dolomite of the Winna deposit

Winna deposits show slight tendency of increase with an increase of pore diameter, which results from the two orders of magnitude larger volume of macropores in comparison with the volume of mesopores. The ratio between macropores volume and mesopores volume is three - four times greater in the case of lime produced using the dolomites of the Brudzowice and Winna deposits than in the case of lime produced using the Ołdrzychowice dolomite. As the result, there is an intense increase of the curve 1 shown in Fig. 7.

Comparison of pore volume increase of the lime produced from dolomite sample in the stream of the air mixture with CO₂ much lower porosity is showing, compared to the porosity of dolomite lime produced in the air stream. Porosity of this lime is 7 to 9 times higher than the porosity of lime obtained in the stream of the mixture of the air with CO₂.

3.3. Influence of the gas mixture composition surrounding the calcined dolomite on the properties of produced lime

The above analysis indicated the presence of similarities and differences in the properties of produced lime depend on the origin of the dolomites used in the investigations. However, it is important to notice the differences of the properties of the investigated lime resulting from different composition of gaseous flux, in which dolomite samples were calcined.

The results of the experiments are summarized in Tables 1 and 2 and above all they provide an information about the important influence of composition of the gas mixture on the reaction front during the dolomite sample dissociation, on the produced lime porosity. Change of the composition of the gas surrounding decarbonised sample from the air to the mixture of the air and

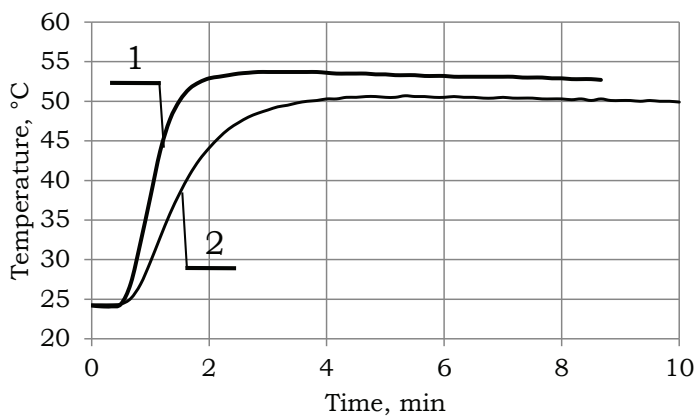


Fig. 8. The temperature of lime hydration produced by thermal treatment of the Odrzychowice dolomite: 1 – dissociation of dolomite in the air stream, 2 – dissociation of dolomite in the gaseous mixture of the air and carbon dioxide

Rys. 8. Krzywe wzrostu temperatury w trakcie hydratacji wapna otrzymanego z dolomitu z Odrzychowic: 1 – w atmosferze powietrza, 2 – w mieszaninie powietrza i CO₂

tu z Odrzychowic w porównaniu do próbek wapna z dolomitów ze złóż w Brudzowicach i Winnej. Natomiast te dwie wykazują duże podobieństwo właściwości.

Drugim czynnikiem, który ma duży wpływ na właściwości uzyskanych próbek wapna mają warunki dekarbonatyzacji dolomitów, w tym przede wszystkim ciśnienie parcjale CO₂, w którym przebiega rozkład dolomitu. Wapno z rozkładu dolomitu w strumieniu powietrza różni się znacznie od próbek wapna uzyskanych w mieszaninie powietrza z CO₂, którego ciśnienie parcjale wynosiło około 456 hPa. W tych ostatnich warunkach uzyskane próbki wapna miały 7 – 9 krotny wzrost sumarycznej objętości porów, zmianę ich struktury, wyrażającej się znacznym zmniejszeniem udziału mezoporów, a wzrostem makroporów, którym towarzyszyło zmniejszenie powierzchni właściwej BET.

To zróżnicowanie porowatości pociągnęło za sobą znaczne zmiany reaktywności wapna dolomitowego w stosunku do wody. Krzywe wzrostu temperatury hydratacji wapna dolomitowego uzyskanego w strumieniu powietrza mają znacznie wyższą temperaturę w porównaniu z temperaturą hydratacji próbki wapna otrzymanego w atmosferze gazowej, o znacznym ciśnieniu parcjale dwutlenku węgla.

Praca niniejsza została wykonana w ramach projektu badawczego nr 11.11.160.184 AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych.

Literatura / References

1. M. Niesyt, „Dekarbonatyzacja a proces spiekania dolomitów w aspekcie wymagań przemysłu materiałów ogniotrwałych”, PhD. Thesis, Faculty of Materials Science and Ceramics, **AGH University**, Kraków 2013.
2. J. A. H. Oates, „Lime and limestone: chemistry and technology, production and uses”, Wiley-VCH, Weinheim 1998.

45.16% vol. of carbon dioxide caused the increase of total pore volume of lime of about 2 - 3 times and a significant decrease of the mesopores with a very clear increase of macropores volume, as well as a very significant reduction of the specific surface area of the lime samples.

4. Reactivity test of the lime

The reactivity of the dolomitic lime produced of dolomite from Odrzychowice was tested according to the standard PN-EN 459-2:2010 Building lime – Part 2: Test methods. The tests were carried out using the weight Vibra AJ-8200C, the apparatus for testing of lime reactivity made by PiWfu Limes and Pt 1000 temperature recorder.

The obtained lime samples were initially crushed and then manually crumbled in a mortar to size below 0.5 mm, which was monitored with the use of a sieve having mesh of 0.5 mm. Crumbling of limestone samples was carried out in a laboratory, where relative humidity was extremely low and did not exceed of 10%.

The hydration curves of temperature of dolomitic lime produced from the Odrzychowice deposit are shown in Fig. 8. The several repeated measurements always were showing the higher hydrating temperature of lime calcined in the air stream in comparison of hydrating temperature of lime obtained in the gaseous mixture of the air and carbon dioxide. Moreover, the hydrating time of dolomitic lime produced in the air stream was shorter in comparison with the time of reaction with water of dolomitic lime produced in the stream of the air and carbon dioxide mixture [Fig. 8]. The hydrating temperature curves of the other tested dolomitic lime have shown the same plot.

5. Conclusions

The analysis of the properties of the lime samples produced of three dolomites from different deposits reveals the great differences of their properties caused principally from the different porosity and pores structure. The high differences were chiefly found in the case of lime from the Odrzychowice dolomite in comparison to the lime samples from the Brudzowice and Winna deposits. However, the samples of lime obtained from the dolomites of these two deposits show the similarity of the properties.

The second factor which has the high influence on the properties of lime samples production are the conditions of dolomite thermal decomposition, principally the carbon dioxide partial pressure under which the dissociation of dolomite is occurring. The lime obtained from dolomite calcined in the air stream is quite different in comparison with lime produced in the mixture of the air and carbon dioxide, which partial pressure was about 456 hPa. The lime samples produced in this condition had 7 – 9 times higher pores volume, change of their structure with significant mesopores decrease the high macropores increase, which was accompanied with very important reduction of the BET specific surface area.

3. L. Stoch, „Dysocjacja termiczna”, w A. Bolewski, W. Żabiński (eds.), „Metody badań minerałów i skał”, s. 432 – 439, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1988.
4. M. Samtani, D. Dollimore, K. Alexander, „Thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide. The effect of procedural variables in thermal analysis”. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **65**, 93-101 (2011).
5. D. Dollimore, J. G. Dunn, Y. F. Lee, B. M. Penrod, „The decrepitation of dolomite and limestone”. *Thermochimica Acta*, **237**, 1, 125-131 (1994).
6. I. Barin, O. Knacke, „Thermochemical properties of inorganic substances”, Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf 1973.
7. J. Pioniowa, K. Gumiński, „Statyka chemiczna”, s. 743 – 775 w *Chemia fizyczna*, A. Bielański, K. Gumiński, B. Kamieński, K. Pigoń, L. Sobczyk, (eds.), PWN, Warszawa 1980.
8. M. D. Koretsky, „Engineering and chemical thermodynamics”, John Wiley&Sons, Inc., 2004.
9. J. M. Butt, W. W. Timaszew, „Praktikum po chemicznej technologii wiążących materiałów”, IZDAT. Wysszaja Szkoła, Moskwa 1973.
10. Y. Pelovsky, I. Dombalov, V. Petkova, „Mechano-chemical activation of dolomite”, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, **64**, 1257-1263 (2001).
11. M. V. Kók, W. Smykatz-Kloss, Thermal characterization of dolomites, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, **64**, 1271-1275 (2001).
12. R. Lech, Thermal Decomposition of Limestone: Part 1 - Influence of Properties on Calcination Time, *Sil. Ind.*, **71**, 7 – 8, 103 – 109 (2006).
13. K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, „Reporting physisorption data for gas/solid systems”, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 612 – 613 (1985).

This differentiation of porosity caused the significant changes of dolomitic lime reactivity with water. The curves of the hydration temperature increase of dolomitic lime obtained in air stream have much higher temperature in comparison to the hydration temperature of lime samples produced in gaseous atmosphere with significant carbon dioxide partial pressure.

The research was conducted within the framework of scientific project no 11.11.160.184 AGH in Cracow, Faculty of Material Science and Ceramics, the chair of the Building Materials Technology.