

Porowatość wapieni i wapna

Porosity of the limestones and lime

1. Wstęp

Jak wykazano w pracach (1–3) czas dekarbonatyzacji w ustalonych warunkach wymiany masy i ciepła zależy od rodzaju prażonego wapienia. Różnice tekstury wapieni i otrzymywanego z nich wapna (4) są jednym z najważniejszych czynników wpływających na czas dekarbonatyzacji. Wartość strumienia ditlenku węgla transportowanego przez warstwę wapna nie zależy tylko od jej porowatości, ale również od tekstury dekarbonatyzowanego wapienia. Warto zauważyć, że niektórzy badacze przyjmują, że dekarbonatyzacja bryły wapienia zachodzi zgodnie z modelem kurczącego się rdzenia, ale strumień ditlenku węgla w rdzeniu dekarbonatyzowanego ziarna wapienia ma także duży wpływ na czas dekarbonatyzacji (5).

Do opisu przepływu gazu przez ośrodek porowaty stosuje się model kapilarno – porowatego ciała stałego (6) lub model zapyłonego gazu (7). Kształt i wymiary porów, przez które przepływa gaz mają decydujący wpływ na wartość strumienia w obu modelach. Wpływ kształtu porów na wielkość strumienia gazu w porowatym ciele stałym opisuje van Brakel (8). W niniejszej pracy opisano wyniki badań porowatości i kształtu porów w wapieniu i otrzymanym z niego wapnie.

Rodzaj przepływu ditlenku węgla przez warstwę wapna podczas kalcynacji bryły wapienia jest związany z teksturą wapienia i wapna powstającego podczas dekarbonatyzacji. Następujące rodzaje przepływu ditlenku węgla mogą być brane pod uwagę przy badaniach czasu dekarbonatyzacji: przepływ lepki, dyfuzja molekularna, dyfuzja Knudsen lub przepływ gazu dwuwymiarowego, czyli mówiąc inaczej transport (dyfuzja) powierzchniowej warstewki monomolekularnej CO_2 utworzonej przez siły adsorpcji na powierzchni szkieletu zbudowanego z CaO co opisał Bretsznajder (9). Gaz ten przemieszcza się z miejsc o niskim potencjale adsorpcyjnym do miejsc o wysokim potencjale adsorpcyjnym. Adsorpcja cząsteczek gazowych na powierzchni porów o kształcie bardzo cienkich kapilar prowadzi do kondensacji kapilarnej gazu w porach ciała stałego (10). Jeśli ciśnienie gazu nad powierzchnią porowatego ciała stałego wynosi p wówczas wszystkie pory kapilarne o promieniu mniejszym lub równym r są wypełnione cząstecz-

1. Introduction

Calcination time of the limestones in given conditions of mass and heat transfer depends on the kind of calcined limestone, as it is shown in the papers (1-3). The differences of lime and its parent limestone texture (4) are one of the most important reasons of limestone calcination time differences. The intensity of the carbon dioxide flow does not depend on the total porosity of lime skeleton only, but on the calcined limestone texture, as well. It is noteworthy that some scientists assume, that limestone lump calcination occurs according to the shrinking core model, but carbon dioxide flow in heated core of the calcined lump has an important impact on calcination, too (5).

The flow of gases through porous media is described by capillary pore model of porous solids (6) or by the dusty gas model (7). The shape and the dimension of the gas flow ways affect the intensity of the gas transportation in the both models of the gas flows through porous medium. The impact of the shape of pores on the value of gas flux transported in porous solids is described by van Brakel in paper (8). Therefore the shape of pores in limestone and lime and porosity of lime are the targets of the investigations, which results are shown in the paper.

The kind of carbon dioxide flow through lime layer during calcination of limestone lump is related to the texture of the limestone and lime layer produced on the calcined limestone lump. Generally speaking the following types of the carbon dioxide flow may be taken into account during analysis of calcination time: viscous flow, molecular diffusion, Knudsen's diffusion and two-dimensional gas flow or surface flow (diffusion) caused by surface phenomena on the gas/solid boundary i.e. adsorption of carbon dioxide particles on lime skeleton surface. Adsorption of carbon dioxide particles on calcium oxide surface is the reason of two-dimensional gas formation on lime skeleton, as it is described by Bretsznajder in paper (9). The gas moves to the places with high adsorption potential from the places with low adsorption potential. Moreover adsorption of the gaseous particles by solid is observed as a capillary condensation in the pores of solid after formation of a gaseous particle layer on solid surface (10). If the gas pressure over the surface of porous

kami tego gazu. Wielkość promienia r wylicza się z równania Kelvina (10) w postaci danej wzorem [1]:

$$\ln \frac{p}{p_s} = -\frac{2\sigma V}{r RT} \quad [1]$$

gdzie: p jest prężnością pary nasyconej adsorbentu nad zakrzywioną powierzchnią adsorbentu, p_s prężnością pary nasyconej adsorbentu nad płaską powierzchnią adsorbentu, σ napięciem powierzchniowym cieczy, V objętością molową cieczy, T temperaturą, r promieniem krzywizny powierzchni cieczy, R stałą gazową.

Trzy grupy teorii opisują adsorpcję fizyczną (10, 13). Według trzeciej grupy teorii adsorpcji fizycznej przyjmuje się, że po pokryciu powierzchni kapilar jednocząsteczkową warstwą adsorbentu w porach adsorbentu przy dostatecznie wysokich ciśnieniach następuje kondensacja kapilarna i do opisu zaadsorbowanej warstwy stosuje się równanie Kelvina. W wąskich kapilarach porowatego ciała stałego zachodzi intensywne adsorpcja prowadząca do większego stężenia adsorbentu w porównaniu ze stężeniem adsorbentu na powierzchni szerszych kapilar.

Zgodnie z równaniem [1] wraz ze zmniejszającym się promieniem krzywizny wklęsłego menisku cieczy stanowiącego wycinek sfery zmniejsza się promień kapilary i następuje kondensacja pary w kapilarach poniżej ciśnienia pary nasyconej nad płaską powierzchnią. Przyjmuje się, że w mikroporach adsorpcję opisuje się izotermą Dubinina – Raduszkiewicza (13), a w porach o większych średnicach adsorpcję można opisać równaniem Kelvina co wiąże się ze zmianą mechanizmu adsorpcji. Natomiast podział na mezopory i makropory jest wyłącznie podziałem umownym.

Kondensacja kapilarna prowadzi do powstania pętli histerezy adsorpcyjnej w zakresie wysokich ciśnień względnych związanej z kształtem mikropilar zawartych w adsorbencie. W tym zakresie ciśnień izoterma adsorpcji otrzymywana przy wzroście ciśnienia ma przebieg różniący się od leżącej nad nią krzywej desorpcji otrzymywanej przy spadku ciśnienia gazu. Z przebiegu pętli histerezy adsorpcyjnej można wnioskować o kształcie porów w porowatym ciele stałym (11). McBain (12) zauważył, że w ciele stałym pory o dużych średnicach są dostępne poprzez pory o małych średnicach. Dlatego opróżnienie poru o dużej średnicy ze skondensowanej w nim cieczy jest możliwe tylko poprzez por o małej średnicy. Zatem podczas desorpcji por o dużej średnicy może się opróżnić dopiero, gdy opróżni się por o małej średnicy co zachodzi pod niskim ciśnieniem pary skondensowanej cieczy, niższym od wartości ciśnienia gazu podczas jego adsorpcji w porze o małej średnicy. Zmienność średnic porów w adsorbencie od średnic dużych do bardzo małych jest powodem występowania histerezy adsorpcyjnej co przy pomocy równania Kelvina i kulistego oraz cylindrycznego kształtu poru jest objaśniane również w pracach (10, 13).

Na fotografii (a) na rysunku 1 widoczna jest sieć spękań o różnej wielkości na powierzchni próbki wapna otrzymanego z wapienia prekambryjskiego. Sieć ta powstała w wyniku skurczu wapienia podczas prażenia, przy czym wapień ten zawiera duże ziarn

solid equals to p then all the capillary pores with the radius less or equalled to r are fulfilled by particles of the gas. The value of the radius r is calculated from the Kelvin's equation (10):

$$\ln \frac{p}{p_s} = -\frac{2\sigma V}{r RT} \quad [1]$$

where: p is the actual adsorbate pressure over adsorbate bent surface, p_s is the saturated vapour pressure, σ is the surface tension, V is the molar volume, R is the universal gas constant, r is the radius of the surface curvature, and T is temperature.

Physical adsorption theory is divided on the three groups (10, 13). According to the third group of the theory it is assumed, that if capillary surface is covered by monomolecular layer of adsorbate then in the adsorbent pores the capillary condensation occurs under sufficiently big value of adsorbate pressure. And the capillary condensation is described by the Kelvin's equation [1]. The intensive adsorption occurs in the narrow pores of porous medium and the adsorbate concentration in this case is higher in comparison with the adsorbate concentration in the wider pores.

According to equation [1] if the radius of concave meniscus curvature, which is a spherical sector, decreases the radius of the capillary decreases, too. And the condensation of vapour occurs below of saturated vapour pressure over flat surface of liquid. It is assumed in adsorption theory, that adsorption in micropores is described by Dubinin – Raduszkiewicz isotherm (13), but in bigger dimension pores adsorption is described by Kelvin's equation due to the change of adsorption mechanism. Instead the division of the pores on mesopores and macropores is strictly conventional.

The capillary condensation is the reason of adsorption hysteresis loop in the area of high values of adsorbate relative pressure. The shape of hysteresis loop is related to the shape of microcapillaries in the adsorbent. In the above mentioned interval of the adsorbate relative pressures the adsorption isotherm measured during increasing pressure of the adsorbate differs from the isotherm measured during decreasing of the adsorbate relative pressure. The desorption isotherm is over of the adsorption isotherm in the adsorbed volume vs. relative adsorbate pressure plot. Considering the shape of the adsorption hysteresis loop it is possible to deduce the shape of the pores in porous medium. The shape of the hysteresis loop is a function of the pore shapes in the solid (11). McBain (12) noticed, that the pores with the big dimensions are attainable through the pores with the small dimensions. Therefore evacuation of the condensed liquid from the big diameter pore is possible after evacuation of the condensed liquid from pore with the small dimension. Thus during desorption the evacuation of a big dimension pore is possible after evacuation of small dimension pore and it occurs under low pressure of the condensed liquid vapour. The pressure must be lower in comparison with the gas pressure during adsorption in small dimension pore. The pore dimension variability in adsorbent from the big dimensions to the smallest dimensions is the reason of adsorption hysteresis described in (10, 13) using the Kelvin's equation and spherical and cylindrical shape of pore.

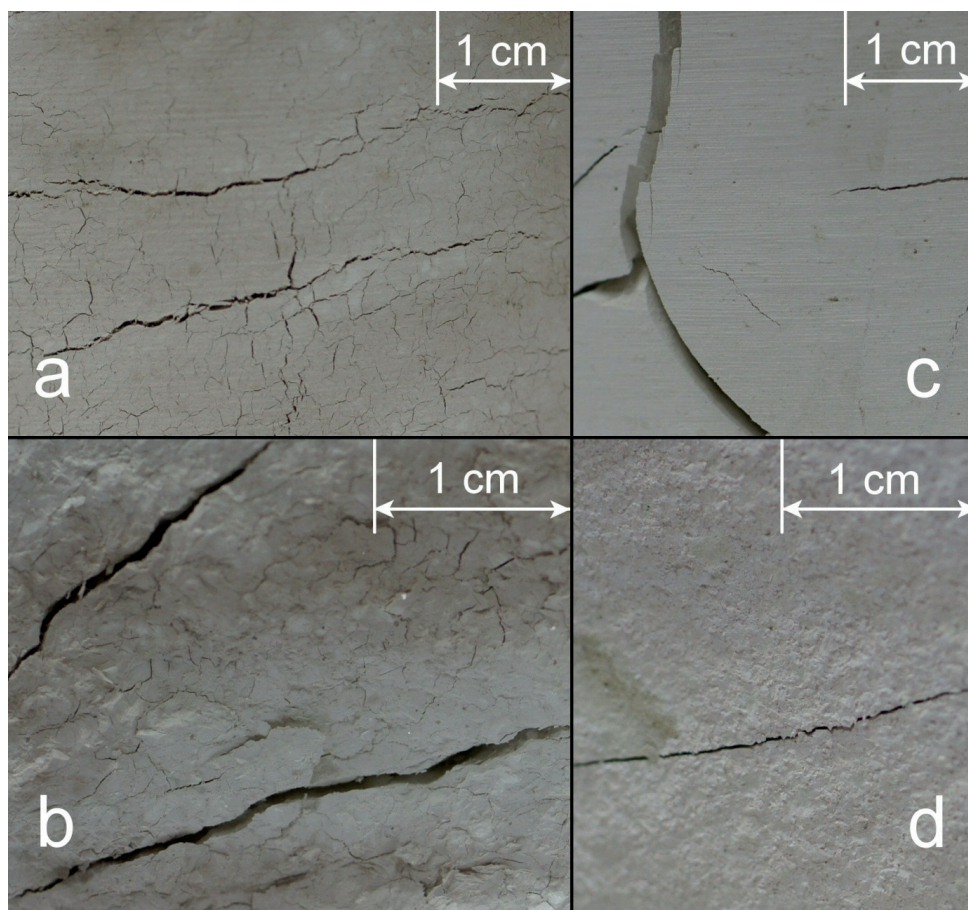
na kalcytu. Podczas dekarbonatyzacji próbka nie rozpada się na mniejsze fragmenty. Także na przełamie tej próbki wapna pokazanej na fotografii (b) na rysunku 1 występują różnej wielkości spękania skurczowe, które stanowiły drogi szybkiej dyfuzji ditlenku węgla podczas dekarbonatyzacji. Największe makropęknięcia zwiężają się w pobliżu zewnętrznej powierzchni próbki. Na fotografii (c) pokazana jest zewnętrzna powierzchnia próbki wapna otrzymanego z wapienia jurajskiego. W przypadku tej próbki widoczne są nieliczne pęknięcia spowodowane skurczem podczas dekarbonatyzacji. Krawędzie pęknięć są wyraźne i ostre ze względu na bardzo niewielkie rozmiary ziaren kalcytu w dekarbonatyzowanym wapieniu. Próbka wapna rozpada się na lite fragmenty. Na przełamie tej próbki wapna pokazanym na fotografii (d) widoczne są tylko pojedyncze, wąskie pęknięcia skurczowe, które stanowiły drogi szybkiej dyfuzji ditlenku węgla w trakcie dekarbonatyzacji. Porównanie obu przełamów pokazuje wyraźną różnicę porowatości próbek wapna, otrzymanych z wapieni pochodzących z różnych okresów geologicznych.

2. Opis doświadczeń

2.1. Wapienie wybrane do doświadczeń

Do badań tekstury wapieni i otrzymanych z nich próbek wapna wybrano wapienie pochodzące z następujących złóż: wapień pre-

A network of various size contraction cracks is visible on the surface of lime obtained using Pre – Cambrian limestone on Fig. 1. The network is generated during calcination of limestone due to shrinkage of limestone. The limestone contains calcite coarse grains. The lime sample did not disintegrate into separate parts during calcination. Moreover on the breakthrough of the lime sample shown on photograph (b) Fig. 1 various size contraction cracks are visible and they are carbon dioxide fast diffusion ways. The biggest macrocracks become narrower in the vicinity of the sample outer surface. The lime sample outer surface obtained using Jurassic limestone is shown on photograph (c) Fig. 1. A few contraction cracks, generated during calcination, are visible on the outer surface of the lime sample, only. The edges of the cracks are distinct and sharp because of the presence of the microcrystalline calcite in the limestone. The lime sample is disintegrated into separate compact parts. The single narrow contraction cracks are visible on the breakthrough of the lime sample. They are the carbon dioxide fast diffusion ways during calcination. The comparison of the breakthroughs shows the huge difference of total porosity value for the lime samples obtained using limestones originated from the various geological periods.



Rys. 1. Próbkki wapna otrzymanego z wapienia prekambryjskiego (fotografie a i b) i z wapienia jurajskiego (fotografie c i d): a i c zewnętrzna powierzchnia próbek wapna, b i d przełamy próbek wapna

Fig.1. The lime samples obtained using the Pre-Cambrian limestone (left part: a + b photographs) and the Jurassic limestone (right part: c + d photographs): a and c outer surface of the lime samples, b and d breakthroughs of the lime samples

kambryjski ze Stronia Śląskiego, wapień dewoński z Trzuskawicy, wapień triasowy z Tarnowa Opolskiego i wapień jurajski z Morawicy. Właściwości fizykochemiczne wapieni i otrzymanych z nich próbek wapna są zebrane między innymi w pracy (4). Warto podkreślić, że wymiary kryształów kalcytu w wapieniach są różne i charakterystyczne dla danego złoża. Wymiary kryształów kalcytu zawartego w wapieniu prekambryjskim są największe w porównaniu z kryształami tworzącymi inne wapienie. Kryształy kalcytu występujące w wapieniu jurajskim są znacznie mniejsze w porównaniu z ziarnami kalcytu zawartego w wapieniu prekambryjskim. Wapień jurajski jest nazywany wapieniem mikrytowym. Natomiast mikrostruktura wapienia dewońskiego jest złożona z ziaren kalcytu o bardzo małych wymiarach, obok bardzo dużych kryształów. Najmniejsze kryształy kalcytu występują w wapieniu triasowym.

Z wyżej opisanych wapieni wykonano próbki cylindryczne o średnicy około 70 mm, a stosunek średnicy próbki do jej wysokości wyniósł około 1. Początkowa masa próbek wynosiła około 0,59 kg. Próbkę umieszczano w komorze pieca elektrycznego i prażono aż do osiągnięcia stałej masy. Temperatura w komorze pieca była stała i wynosiła około 1220 K. Do komory pieca wprowadzany był gaz zawierający około 45% objętościowych ditlenku węgla oraz 55% powietrza.

2.2. Aparatura pomiarowa

Przebieg izoterm adsorpcji i desorpcji i powierzchnie materiału próbek otrzymano w wyniku pomiarów z użyciem azotu jako adsorbentu. Do pomiarów użyto automatycznego analizatora ASAP 2010 produkcji Micromeritics Instrument Corporation. Analizator wyposażony był w algorytm do obliczeń objętości i średniej średnicy porów oraz wielkości powierzchni wykorzystujący metodę Barretta – Joynera - Halendy (14).

3. Wyniki doświadczeń

3.1. Tekstura wapieni

Wyniki pomiarów zestawione w tabelicy 1 wykazują, że wielkość powierzchni BET wzrasta począwszy od wapienia prekambryjskiego do jurajskiego co świadczy o zwiększeniu całkowitej porowatości tych wapieni. Zależność tę potwierdzono także w pracach (4, 15).

Z kolei objętość mezoporów zmienia się od najstarszego do najmłodszego wapienia przy czym objętość mezoporów jest największa w wapieniu jurajskim co widać w tabeli 1. Jak już wcześniej wspomniano kondensacja kapilarna zachodzi w porach adsorbentu. Dlatego występowanie histerezy adsorpcyjnej jest najbardziej prawdopodobne w przypadku wapienia jurajskiego, gdyż sprzyjać jej będzie największa objętość mezoporów występujących w tym wapieniu, przy czym pory o średnicach od 2 nm do 50 nm są określane jako mezopory według klasyfikacji zawartej w pracy (16). Jak widać w tabeli 1 objętość mezoporów jest podzielona na dwa przedziały ze względu na lokalne minimum objętości porów przypadające na pory o średnicy około 5 nm widoczne na rysunku 2. W zakresie mezoporów o średnicach z zakresu od 2 nm do

2. Experimental Procedure

2.1. Materials

The limestone samples used in the investigation of the limestone and lime textures are from the following Polish deposits: the Pre-Cambrian limestone from the Stronie Śląskie deposit, the Devonian limestone from the Trzuskawica deposit, the Triassic limestone from the Tarnów Opolski deposit and the Jurassic limestone from the Morawica deposit. The physicochemical properties of the limestones and limes are shown in paper (4). It is worth to remember that the dimensions of calcite crystallites are various and typical for the given kind of the deposit. The dimensions of crystallites contained in the Pre – Cambrian limestone are the biggest one in comparison to the crystallites in other limestones. The calcite crystallites contained in the Jurassic limestone are extremely small in comparison to the crystallites contained in the Pre – Cambrian limestone. The Jurassic limestone is called micrite limestone. Moreover it is seen in the microstructure of the Devonian limestone that the small dimension calcite crystallites are visible beside the biggest crystallites of calcite. The content of the smallest calcite crystallites increases in the Triassic limestone.

The limestones mentioned above are used for preparation of the cylindrical samples with dimension about Φ 70 mm and the ratio of the sample dimension to the sample height is about 1. The beginning mass of the samples is about 0.59 kg. The samples are placed in a chamber of an electric oven and they are calcined in the constant temperature of the chamber up to the moment of the constant mass of the sample. The temperature measured in the chamber equals to about 1220 K and is constant during calcination of the samples. Purge gas containing about 45% volume of carbon dioxide and 55% of the air was supplied into the oven chamber.

2.2. Measuring apparatus

The shape of the hysteresis loops and the BET surface area are found by determining of the N_2 sorption isotherms using the ASAP 2010 surface area analyzer produced by Micromeritics Instrument Corporation. The algorithm of the pore volume and area distribution calculation applied in the analyzer is an implementation of the Barrett – Joyner - Halenda method (14).

3. Results

3.1. Texture of the limestones

The measurement results are shown in Table 1. The value of BET surface increases beginning from the Pre-Cambrian limestone up to the Jurassic limestone and it is result of the total porosity increase of the limestones. The interdependence is confirmed in (4, 15).

The volume of mesopores changes from the oldest limestone to the youngest one and the mesopore volume is the biggest one in the case of the Jurassic limestone shown in Table 1. It is above

Tablica 1 / Table 1

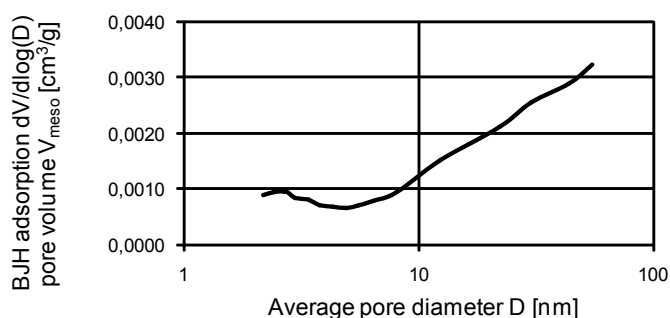
WŁAŚCIWOŚCI TEKSTURY WAPIENI

PROPERTIES OF THE LIMESTONE TEXTURE

Wielkość / Parameter	Jednostka Unit	Wapień/ Kind of limestone			
		prekambryjski Pre-Cambrian	dewoński Devonian	triasowy Triassic	jurajski Jurassic
Powierzchnia BETBET Surface	S_{BET} , m ² /g	0,13	0,17	0,40	1,39
Powierzchnia mikroporów Surface of micropores	S_{mikro} , m ² /g	0	0	0	0,14
Objętość mikroporów Volume of micropores	V_{mikro} , cm ³ /g	0	0	0	0
Objętość mezoporów Volume of mesopores	V_{mezo} , cm ³ /g	0,0001	0,0002	0,0007	0,0023
Objętość mezoporów z zakresu średnic: 2 – 5 nm Volume of mesopores from the interval: 2 – 5 nm	$V_{2,5}$, cm ³ /g	–	–	0,0001	0,0003
Objętość mezoporów z zakresu średnic: 5 – 50 nm Volume of mesopores from the interval: 5 – 50 nm	$V_{5,50}$, cm ³ /g	–	–	0,0006	0,0020
Objętość mezoporów z zakresu średnic: 2 – 10 nm Volume of mesopores from the interval: 2 – 10 nm	$V_{2,10}$, cm ³ /g	0,0001	0,0000	–	–
Objętość mezoporów z zakresu średnic: 10 – 50 nm Volume of mesopores from the interval: 10 – 50 nm	$V_{10,50}$, cm ³ /g	0,0000	0,0002	–	–

5 nm największą objętość zajmują pory o średnicy około 2,5 nm. W zakresie średnic mezoporów powyżej 5 nm wraz ze wzrostem średnicy porów rośnie również systematycznie objętość przez nie zajmowana co jest widoczne na wykresie przedstawionym rysunku 2. Wyniki pomiarów i obliczeń skumulowanej objętości porów wskazują, że w badanym wapieniu objętość mezoporów stanowi około 44% skumulowanej objętości porów, która w przeprowadzonym badaniu wyniosła $45,93 \times 10^{-4}$ cm³/g.

Pętla histerezy adsorpcyjnej w badanego wapienia prekambryjskiego jest przedstawiona na rysunku 3, z którego widać niemal nakładające się izotermy adsorpcji i desorpcji. Wapień ten charakteryzuje się najmniejszą powierzchnią BET spośród badanych wapieni co jest pokazane w tabeli 1. Szczególnie mała wartość



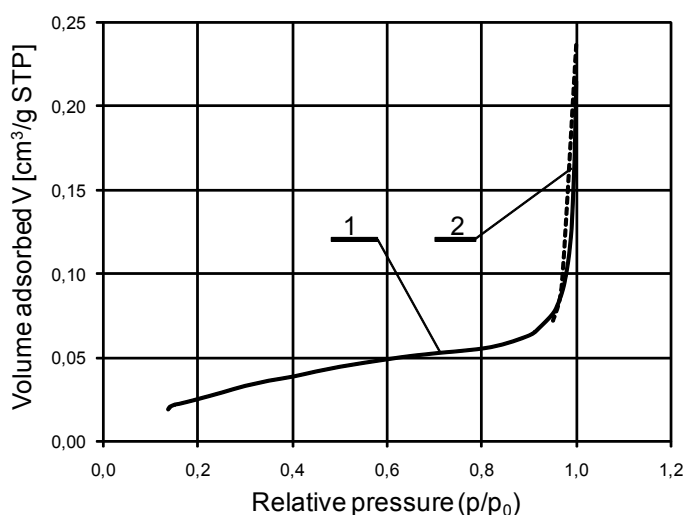
Rys. 2. Wapień jurajski: objętość porów w funkcji średniej średnicy porów w zakresie mezoporów

Fig. 2. The Jurassic limestone: pore volume vs. average pore diameter in the range of mesopore

mentioned that capillary condensation occurs in adsorbent pores. Therefore the existence of adsorption hysteresis is the most probable in the case of the Jurassic limestone because of the biggest volume of mesopores contained in the limestone. Moreover the pores with dimensions in the interval 2 nm up to 50 nm are defined as mesopores according to classification given in (16). As it is shown in table 1 volume of mesopores is divided on the two intervals considering the local minimum of pore volume referring to the pore dimension about 5 nm visible on Fig. 2. In the range of pore dimension from 2 nm up to 5 nm the biggest volume is occupied by the pores with dimension about 2.5 nm. In the range of mesopore volume for pores with the dimension bigger than 5 nm according to pore dimension increase the systematic increase of the volume occupied by the pores is observed, as it is shown in Fig. 2. The results of measurements and pore cumulated volume calculation shows, that in the investigated limestone the volume of mesopores equals to about 44% of pore cumulated volume, which in the run equals to 45.93×10^{-4} cm³/g.

A hysteresis loop of the Pre – Cambrian limestone sample is poorly visible on Fig. 3 due to overlapping of the desorption and adsorption branch. The lowest value of BET surface shown in Table 1 for the Pre-Cambrian limestone in comparison with the other investigated limestones, extremely low porosity of the limestone and the big dimension of the pores are the reasons of the above mentioned overlapping of the isotherm branches.

The inconvenient conditions of capillary condensation in the case of the Pre – Cambrian limestone are shown on the plot of cumulated



Rys. 3. Pętla histerezy adsorpcyjnej wapienia prekambryjskiego: 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 3. Hysteresis loop of the Pre - Cambrian limestone: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

porowatości tego wapienia oraz bardzo niewielka objętość mezoporów są przyczyną niemal nakładania się izotermy adsorpcji z izotermą desorpcji.

Niekorzystne warunki do zajścia kondensacji kapilarnej w przypadku wapienia prekambryjskiego widoczne są również na wykresie zamieszczonym na rysunku 4, na którym pokazano wykresy skumulowanej objętości porów w funkcji średniej średnicy poru. Na rysunku 4 widać, że krzywa skumulowanej objętości porów wapienia prekambryjskiego zaczyna się małymi wartościami w obszarze porów o największych średnicach a wzrost skumulowanej objętości porów jest bardzo niewielki w funkcji malejącej średniej średnicy porów. Pomiar skumulowanej objętości porów tego wapienia wykazał wartość $2,60 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$, przy czym skumulowana objętość mezoporów stanowiła około 47% skumulowanej objętości porów.

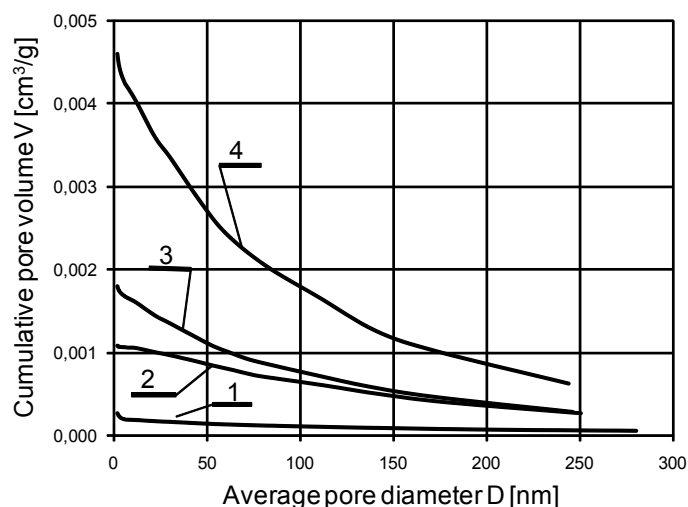
Histerezę adsorpcyjną próbki wapienia dewońskiego pokazano na rysunku 5. Powierzchnia BET wapienia dewońskiego jest nieco większa w porównaniu z powierzchnią BET wapienia prekambryjskiego co jest widoczne w tabeli 1. Również porowatość wapienia dewońskiego jest większa w porównaniu z porowatością wapienia prekambryjskiego (4). Krzywe skumulowanej objętości porów pokazane na rysunku 4 wykazują również, że w przypadku wapienia dewońskiego jest ona mała w zakresie porów o największych średnicach. Natomiast skumulowana objętość porów wyraźnie wzrasta wraz ze zmniejszaniem się średniego promienia porów. Stąd właśnie większa porowatość wapienia dewońskiego w zakresie mezoporów w porównaniu z wapieniem prekambryjskim jest powodem wyraźnie widocznej pętli histerezy adsorpcyjnej w przypadku wapienia dewońskiego. Pomiar skumulowanej objętości porów tego wapienia wykazał wartość $10,78 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$, przy czym skumulowana objętość mezoporów stanowiła około 23% skumulowanej objętości porów.

Pętla histerezy adsorpcyjnej pokazana na rysunku 5 jest typu H3 (16). Ten rodzaj pętli histerezy nie wykazuje jakiegokolwiek granicz-

porę objętości vs. średniej średnicy poru Fig. 4. Widoczne jest z wykresów, że krzywa skumulowanej objętości porów wapienia prekambryjskiego zaczyna się w małych wartościach w obszarze największych średnic porów i wzrost objętości porów jest bardzo niewielki wraz z malejącą średnią średnicą porów. Pomiar skumulowanej objętości porów wapienia prekambryjskiego wykazał wartość $2,60 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ i objętość mezoporów stanowiła około 47% objętości porów.

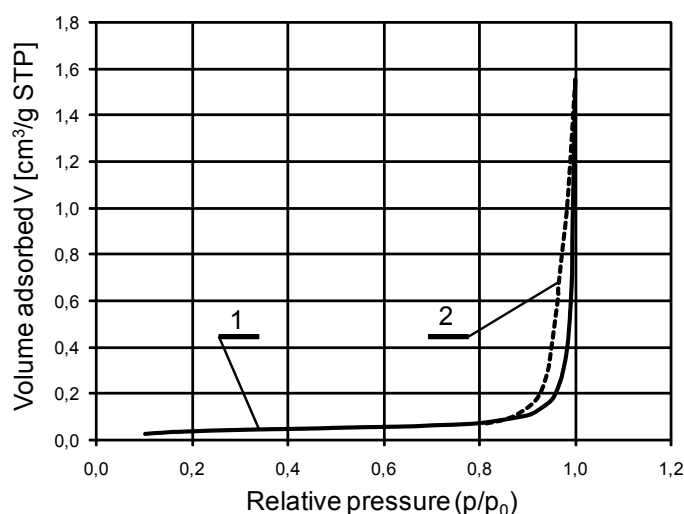
Histereza adsorpcyjna, którą przedstawia rysunek 5, została zmierzona dla wapienia dewońskiego. Wartość powierzchni BET dla wapienia dewońskiego jest nieco wyższa niż dla wapienia prekambryjskiego, co jest widoczne w tabeli 1. Porowatość wapienia dewońskiego jest wyższa niż porowatość wapienia prekambryjskiego (4). Widoczne jest z wykresów, że krzywa skumulowanej objętości porów wapienia dewońskiego zaczyna się w małych wartościach w obszarze największych średnic porów i wzrost objętości porów jest wyraźny wraz z malejącą średnią średnicą porów. Dlatego wyższa porowatość wapienia dewońskiego w zakresie mezoporów w porównaniu z wapieniem prekambryjskim jest powodem wyraźnie widocznej pętli histerezy adsorpcyjnej w przypadku wapienia dewońskiego. Pomiar skumulowanej objętości porów wapienia dewońskiego wykazał wartość $10,78 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ i objętość mezoporów stanowiła około 23% objętości porów.

Widoczna histereza adsorpcyjna, którą przedstawia rysunek 5, jest typu H3 (16), która nie wykazuje żadnych ograniczeń adsorpcji przy wysokich wartościach względnej wilgotności, a jest typowa dla agregatów cząstek płytkowatych, które dają początek szczelinowym porom. System krystallograficzny kalcytu jest trigonalny, klasa – heksagonalny scalenohedra (nazwa grupy symetrii przestrzennej H – M "R-3cH") (17,



Rys. 4. Skumulowana objętość porów w funkcji średniej średnicy poru: 1 – wapień prekambryjski, 2 – wapień dewoński, 3 – wapień triasowy, 4 – wapień jurajski

Fig. 4. Cumulative pore volume vs. average pore diameter: 1 – the Pre-Cambrian limestone, 2 – the Devonian limestone, 3 – the Triassic limestone, 4 – the Jurassic limestone

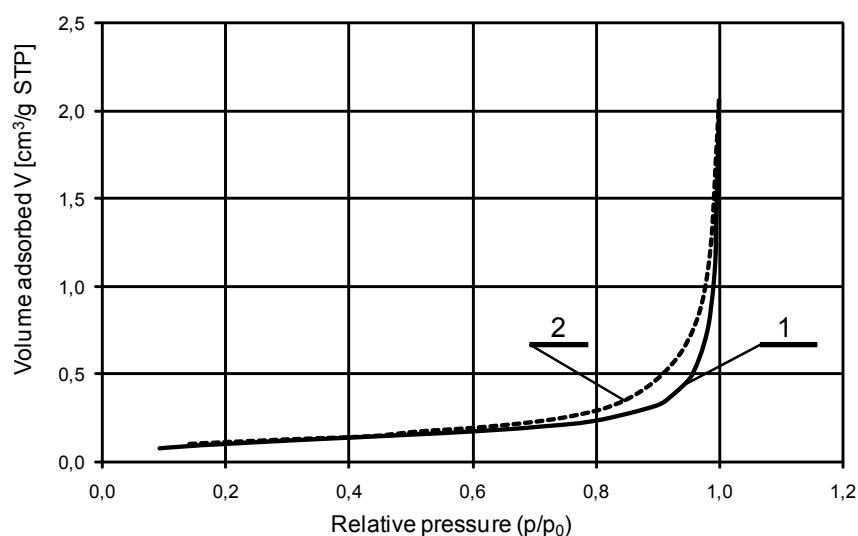


Rys. 5. Pętla histerezy adsorpcyjnej wapienia dewońskiego: 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 5. Hysteresis loop of the Devonian limestone: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

nej adsorpcji w zakresie wysokich wartości ciśnienia względnego i jest charakterystyczny dla ośrodka porowatego zbudowanego z ziaren o płaskich ścianach tworzących pory o kształcie szczeliny. Kalcyt krystalizuje w układzie trygonalnym, klasie skalenoedru heksagonalnego (nazwa grupy symetrii przestrzennej H – M “R-3cH”) (17, 18). Zatem ściany ziaren kalcytu o różnych rozmiarach tworzą pory o kształcie szczelin.

Na rysunku 6 widać dobrze ukształtowaną pętlę histerezy adsorpcyjnej otrzymaną dla wapienia triasowego. W porównaniu z wapieniem prekambryjskim i dewońskim wzrost powierzchni BET i objętości mezoporów w przypadku wapienia triasowego pokazanych w tabeli 1 i na rysunku 4 są powodem takiego ukształtowania pętli histerezy adsorpcyjnej. Wyniki pomiarów wskazują, że skumulowana objętość porów w przypadku wapienia triasowego



Rys. 6. Pętla histerezy adsorpcyjnej wapienia triasowego: 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 6. Hysteresis loop of the Triassic limestone: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

18). Thus the walls of calcite crystallites of various sizes create the slit – shape pores.

The hysteresis loop measured for the Triassic limestone is very well shaped, as it is shown in Fig. 6. The bigger BET surface and the increase of the volume of mesopores in the case of the Triassic limestone in comparison with the Pre – Cambrian limestone shown in Table 1 and on Fig. 4 are the reasons of the evident hysteresis loop. The measurement results show, that the cumulative pore volume in the case of the Triassic limestone equals to $17.86 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ and the volume of mesopores is about 40%. Moreover from the plots shown on Fig. 4 considerable increase of mesopores in the Triassic limestone is visible in comparison with the Pre – Cambrian and the Devonian limestone.

Comparing the porosity of the Triassic limestone with the Devonian limestone porosity or with the below mentioned the Jurassic limestone porosity, it is worth to remember, that in the Triassic limestone the voids are present in this natural rock. The voids are not regarded during the measurement of the porosity due to the methodology of the measurement. Therefore the porosity of the Triassic limestone is higher in comparison with the porosity shown in Fig. 4. The big variability of calcite grain sizes contained in the limestone is typical for the limestone (2).

The same reasons as mentioned for the Triassic limestone are the reason of very distinct hysteresis loop shaped in the case of the Jurassic limestone, which is shown in Fig. 7. The BET surface of the Jurassic limestone is several times bigger in comparison with the BET surface above analysed limestones, as it is shown in Table 1. The same phenomenon is observed for volume of mesopores, as it is mentioned above. The volume of mesopores in the Jurassic limestone is many times bigger in comparison with the volume of mesopores in the case of the other analysed limestones, as it is shown in Fig. 4.

The volume of the pores where capillary condensation occurs is the lowest in the case of the Pre – Cambrian limestone and the biggest one in the case of the Jurassic limestone, as it is shown in Table 1 and Fig. 4. Thus it is possible come into conclusion, that the conditions of capillary condensation depends on the kind of limestone and in the case of the limestones used in the described investigations they are the best in the case of the Jurassic limestone. The cumulated pore volume in the Jurassic limestone case is about eighteen times bigger in comparison with the cumulative pore volume of the Pre – Cambrian limestone and three times bigger in comparison with the cumulative pore volume of the Triassic limestone.

Above observations refer to the microstructures of the samples of the limestones mined from the deposits. But it is well known that the microstructure of the limestones changes during heating of

wynosiła $17,86 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$, w tym na mezopory przypadało około 40% objętości. Ponadto z wykresów zamieszczonych na rysunku 4 widoczny jest znaczny wzrost mezoporów w wapieniu triasowym w porównaniu z objętością mezoporów w wapieniach prekambryjskim i dewońskim.

Porównując porowatość wapienia triasowego z porowatością wapienia dewońskiego lub jurajskiego należy mieć na uwadze możliwość występowania w wapieniu triasowym pustek w tej naturalnej skale. Pustki takie nie są uwzględniane w wynikach pomiarowych objętości porów ze względu na sposób pomiaru porowatości. Dlatego porowatość wapienia triasowego jest większa w porównaniu z porowatością pokazaną wykreślnie na rysunku 4. Duża zmienność wymiarów kryształów kalcytu zawartych w tym wapieniu jest charakterystyczną dla tego wapienia (2).

Te same przyczyny co wyżej wymienione dla wapienia triasowego powodują bardzo wyraźne ukształtowanie pętli histerezy adsorpcyjnej pokazanej na rysunku 7 w przypadku wapienia jurajskiego. Powierzchnia BET w wapieniu jurajskim jest kilkakrotnie większa w porównaniu z powierzchnią BET pozostałych wapieni co widać w tabeli 1. Taki sam jest wynik obserwacji jeśli chodzi o objętość mezoporów co zostało wyżej omówione. Objętość mezoporów w wapieniu jurajskim jest wielokrotnie większa w porównaniu z objętością mezoporów w przypadku innych badanych wapieni co widać z wykresów przedstawionych na rysunku 4.

Objętość porów, w których zachodzi kondensacja kapilarna jest najmniejsza w przypadku wapienia prekambryjskiego, a największa w przypadku wapienia jurajskiego co pokazują dane zawarte w tabeli 1 oraz rysunku 4. Zatem można stwierdzić, że warunki do zajścia kondensacji kapilarnej zależą od rodzaju wapienia, a z drugiej strony w przypadku wapieni wybranych do niniejszych badań warunki te są najlepsze w przypadku wapienia jurajskiego. Skumulowana objętość porów wapienia jurajskiego około osiemnastokrotnie przekracza skumulowaną objętość porów wapienia prekambryjskiego, prawie trzykrotnie objętość porów wapienia triasowego.

Powyższe obserwacje odnoszą się do próbek wapieni pobranych ze złoża i nie poddanych nagrzewaniu. Z drugiej strony wiadomo, że tekstura próbek wapieni zmienia się podczas ich nagrzewania w trakcie dekarbonatyzacji (1). Duże ziarna kalcytu pękają podczas nagrzewania brył dekarbonatyzowanego wapienia tworząc drogi szybkiej dyfuzji ditlenku węgla i ułatwiając dekarbonatyzację. Pęknięcia są wynikiem naprężeń termicznych powstających w ziarnach kalcytu podczas nagrzewania. Ten rodzaj pęknięć jest obserwowany szczególnie w przypadku wapienia prekambryjskiego zawierającego największe ziarna kalcytu.

3.2. Tekstura wapna

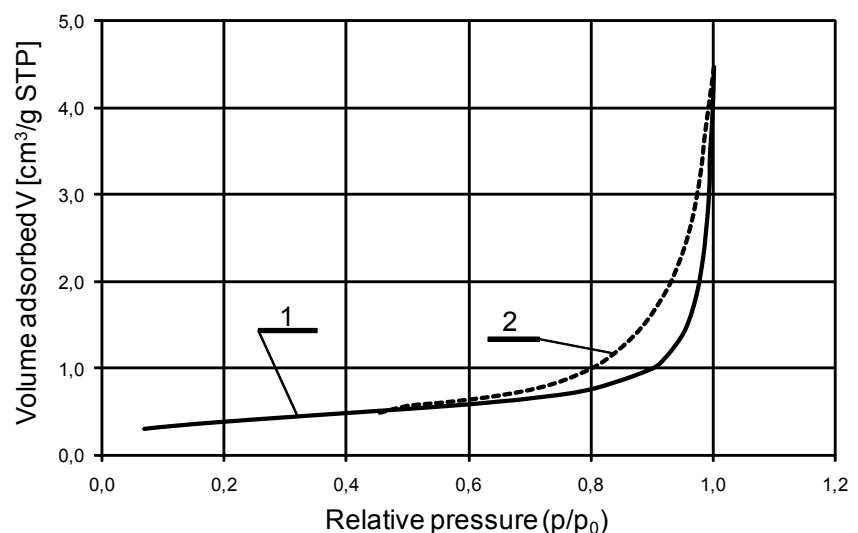
Właściwości wapna niezbędne do opisu jego tekstury są zestawione w tabeli 2. Spadek wielkości

the limestone lumps in production process of lime (1). The big calcite crystallites crack during heating of limestone lumps and the ways of fast carbon dioxide diffusion come into being and make the diffusion easier. The cracks are the result of thermal stresses originating due to heating. The kind of cracks is observed in the case of the Pre – Cambrian limestone especially, because the calcite crystallites are the biggest in the limestone.

3.2. Texture of limes

The properties important for the description of texture of limes produced using the above mentioned limestones are shown in Table 2. The decrease of BET surface in lime obtained using younger and younger limestone is shown in Table 2. The tendency is opposite in comparison with the BET surface changes in the case of limestones, where the BET surface increases referring to the younger and younger age of limestone, as it is seen in the Table 1. The same tendency is observed in the case of the mesopores volume changes in lime vs. limestone age, which is used in production of lime. The mesopore volume is the highest in lime obtained using the oldest Pre – Cambrian limestone. Therefore the probability of the hysteresis loop existence in lime increases when the age of limestone used for production of the lime increases. Compliance on the cracks of big dimension calcite grains during heating of limestone in production process is the reason of the observation. As it is mentioned above the cracks are the reason of the cumulative pore volume increase.

It is worthy to note a dependence of the increase of BET surface in lime in comparison with the BET surface of limestone used to production of the lime. The ratio of the BET surface of lime to the BET surface of limestone in the case of the Pre – Cambrian limestone equals to about 30 and it is calculated from the figures shown in Table 1 and Table 2. In the case of the Jurassic limestone the ratio is a little higher than one.



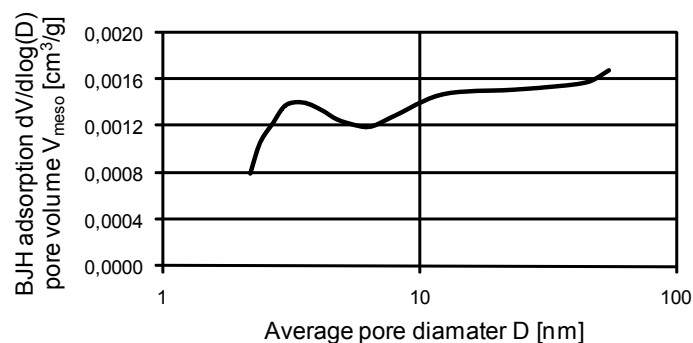
Rys. 7. Pętla histerezy adsorpcyjnej wapienia jurajskiego: 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 7. Hysteresis loop of the Jurassic limestone: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

powierzchni BET w wapnie wyprodukowanym z coraz młodszego wapienia jest widoczny w tabeli 2. Tendencja ta jest odwrotna jak w przypadku wapieni, gdzie wraz z coraz młodszym wiekiem wapienia rośnie wartość jego powierzchni BET, co jest uwidocznione w tabeli 1. Taka sama tendencja jest obserwowana w przypadku zmian objętości mezoporów w wapnie w funkcji wieku wapienia, z którego wapno zostało wyprodukowane. Objętość mezoporów w wapnie wyprodukowanym z badanych wapieni jest największa w wapnie wyprodukowanym z najstarszego, prekambryjskiego wapienia. Dlatego prawdopodobieństwo występowania pętli histerezy adsorpcyjnej w wapnie zwiększa się wraz z wiekiem wapienia, z którego wapno jest wyprodukowane. Uzasadnieniem tego spostrzeżenia jest wyżej wspomniana podatność na pęknięcie dużych ziaren kalcytu w trakcie nagrzewania wapienia przy produkcji wapna co skutkuje powiększeniem skumulowanej objętości porów, w których zachodzi kondensacja kapilarna.

Warto również zauważyć zależność między przyrostem powierzchni BET w wapnie w stosunku do powierzchni BET wapienia, z którego wyprodukowano wapno. Iloraz powierzchni BET wapna do powierzchni BET wapienia w przypadku wapienia prekambryjskiego wynosił około 30, co się wylicza na podstawie danych zawartych w tabelach 1 i 2. Natomiast w przypadku wapienia jurajskiego iloraz ten wynosi nieco ponad jeden.

Analizując wykres pokazany na rysunku 8 zauważa się również występowanie wyraźnego lokalnego minimum objętości porów dzielącego średnicę mezoporów na dwa przedziały podobnie jak poprzednio w przypadku wapieni. Pierwszy przedział średnic mezoporów to 2 nm do 5 nm. Drugi przedział średnic mezoporów mieści się między wartościami 5 i 50 nm. Jak to widać z porównania wykresów zamieszczonych na rysunku 2 i rysunku 8 skumulowa-



Rys. 8. Wapno z wapienia jurajskiego: objętość mezoporów w funkcji średniej średnicy poru D w zakresie mezoporów

Fig. 8. Lime obtained using the Jurassic limestone: mesopore volume vs. average pore diameter D in mesopores

Analysing the plot shown in Fig. 8 it is possible to remark the local minimum of the pore volume. It is possible to divide the average pore diameter on the two intervals as is done in the case of limestones. The first interval of average pore diameter begins from 2 nm up to 5 nm. The second interval begins in 5 nm of the pore dimension and is finished in the value of 50 nm. As it is seen from the comparison of the plots shown in Fig. 2 and Fig. 8 the cumulated pore volume in lime is lower. The big porosity of produced lime in comparison with the porosity of limestone used to production of the lime is the reason of the decrease. The total porosity of lime is so high in comparison with the porosity of limestone, that the volume of pores responsible for capillary condensation is little.

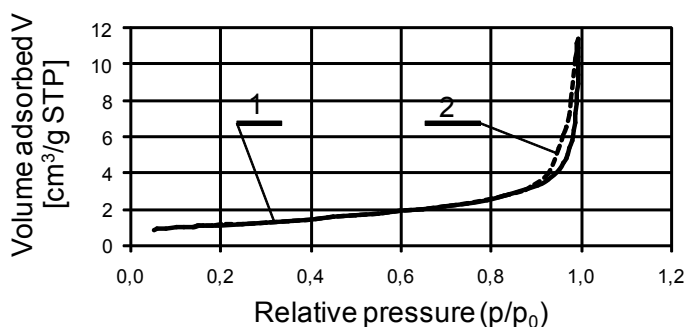
The adsorption and desorption isotherms measured in the case of the lime produced using the Pre – Cambrian limestone are shown in Fig. 9. The isotherms create the hysteresis loop, which is very narrow and indistinguishable between the types of hysteresis loops

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI WAPNA OTRZYMANEGO Z RÓŻNYCH WAPIENI

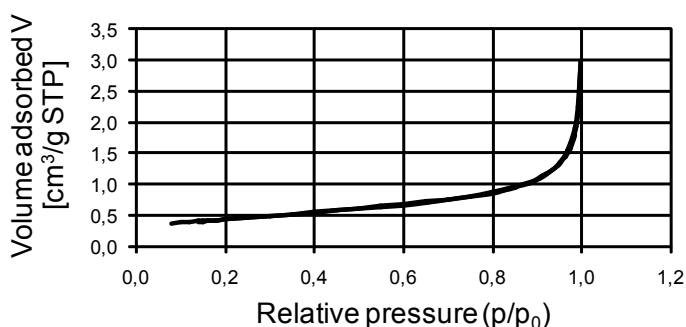
PROPERTIES OF TEXTURE OF LIME PRODUCED USING VARIOUS LIMESTONES

Właściwośc wapna Parameter of lime	Jednostka Unit	Wapień/ Kind of limestone			
		prekambryjski Pre-Cambrian	dewoński Devonian	triasowy Triassic	jurajski Jurassic
Powierzchnia BET Surface	S_{BET} , m ² /g	4,0	3,1	2,6	1,5
Powierzchnia mikroporów Surface of micropores	S_{mikro} , m ² /g	0,54	0,46	0,34	0,28
Objętość mikroporów Volume of micropores	V_{mikro} , cm ³ /g	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001
Objętość mezoporów Volume of mesopores	V_{mezo} , cm ³ /g	0,0058	0,0043	0,0034	0,0018
Objętość mezoporów z zakresu średnic: 2 – 5 nm Volume of mesopores from the interval: 2 – 5 nm	$V_{2,5}$, cm ³ /g	0,0013	0,0010	0,0007	0,0004
Objętość mezoporów z zakresu średnic: 5 – 50 nm Volume of mesopores from the interval: 5 – 50 nm	$V_{5,50}$, cm ³ /g	0,0045	0,0033	0,0027	0,0014



Rys. 9. Pętla histerezy adsorpcyjnej wapna wyprodukowanego z wapienia prekambryjskiego: 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 9. Hysteresis loop for lime produced using the Pre – Cambrian limestone: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm



Rys. 10. Pokrywające się izotermy adsorpcji i desorpcji w przypadku wapna wyprodukowanego z wapienia jurajskiego

Fig. 10. Overlapped adsorption and desorption isotherms for lime produced using the Jurassic limestone

na objętość mezoporów w wapnie zmalała. Przyczyną tego jest bardzo duża porowatość wyprodukowanego wapna w porównaniu z porowatością wapienia, z którego wapno otrzymano. Rozmiary (średnice) porów w wapnie znacznie wzrastają nie sprzyjając powstaniu pętli histerezy adsorpcyjnej.

Izotermy adsorpcji i desorpcji otrzymane dla próbki wapna wyprodukowanego z wapienia prekambryjskiego są zamieszczone na rysunku 9. Izotermy te tworzą pętlę histerezy, ale są do siebie zbliżone tak bardzo, że nie pozwalają na określenie typu pętli histerezy adsorpcyjnej [16]. Tym samym nie jest możliwe określenie kształtu porów w wapnie na podstawie zmierzonej pętli histerezy adsorpcyjnej chociaż wiadomo, że układ krystalograficzny tlenku wapnia jest układem regularnym, klasy heksaoktaedru (nazwa grupy symetrii przestrzennej H – M “Fm – 3m”) (17, 20).

Inny jest przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji w próbce wapna wyprodukowanego z wapienia jurajskiego widoczny na rysunku 10. Izotermy adsorpcji i desorpcji zachodzą na siebie przypuszczalnie ze względu na dużą średnicę i kształt porów w tym wapnie. Występowanie histerezy adsorpcyjnej wiąże się z obecnością porów o kształcie butelki atramentu jak to na podstawie wybranych prac opisuje Kurdowski (19). Brak porów o kształcie butelki atramentu uniemożliwia powstanie pętli histerezy adsorpcyjnej co również jest omówione w analizie wpływu rozmiaru kapilar na adsorpcję par przy dużych ciśnieniach względnych w pracy (13).

(16). On the other hand it is not possible to determine the shape of pores on the base of the obtained dimension of the hysteresis loop though it is well – known crystallographic system of calcium oxide is isometric, class hexoctahedral (symmetry space group name H – M “Fm – 3m”) (17, 20).

Another situation shown in Fig. 10 is observed in the case of lime produced using the Jurassic limestone. The adsorption and desorption isotherms overlap probably due to the lack of capillary condensation in the big dimension pores of lime. The existence of adsorption hysteresis is determined by the “ink-bottle” shape of the pores shown e.g. by Kurdowski (19). The lack of the “ink-bottle” shaped pores makes impossible of the adsorption hysteresis loop creation. It is discussed in the analysis of capillary size impact on vapour adsorption under big relative pressure value (13).

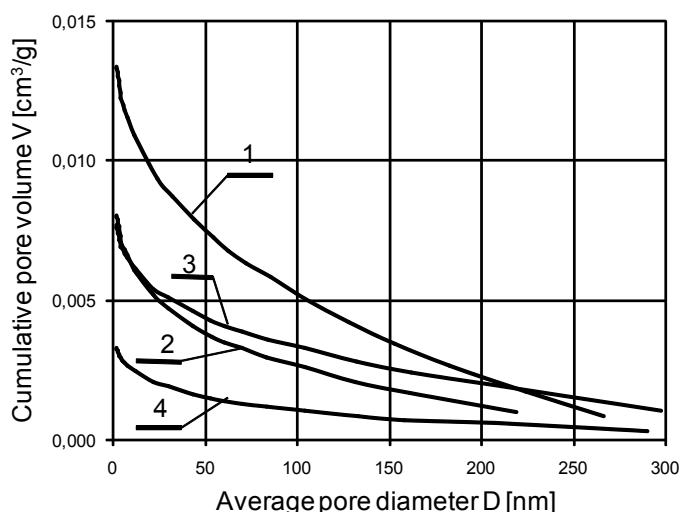
It is worth to note the big difference in the cumulated pore volume in lime obtained using the Pre – Cambrian limestone ($133.47 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$) and in lime obtained using the Jurassic limestone ($35.90 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$). The ratio of the volumes is about four. In the case of lime obtained using the Pre – Cambrian limestone it is the result of big volume of the small dimension pores in which capillary condensation occurs and it is visible on Fig.11, too.

It is shown in Fig.11, that the biggest value of the cumulative pore volume is measured in lime produced using the Pre – Cambrian limestone. However the lowest one is in the case of the lime produced using the Jurassic limestone. It is opposite phenomenon as in the case of cumulative pore volume measured for limestones, which is shown in Fig. 4. In the case of limestones the biggest cumulative pore volume is observed for the Jurassic limestone. However the lowest one is observed for the Pre – Cambrian limestone. The “inversion” of cumulative pore volume measured in limestone and in lime obtained using the limestone is connected with the kind of limestone and its calcination.

During heating period of calcination the thermal stresses come into being in the crystallites as it is described in (1). The coarse crystallites crack under the influence of thermal stresses and it is the main reason of creation of various dimension pores in lime produced using the Pre – Cambrian limestone including the pores in which capillary condensation occurs. Due to the lack of the coarse crystallites in micritic limestone (e.g. the Jurassic limestone) the total porosity of the calcined limestone lump increases, but the macropores come into being first of all.

4. Discussion of the results

Comparing the shape of the adsorption isotherms shown in Fig. 3, 5, 6, and 7 with the six types of physisorption isotherms defined in the paper (16) the similarity of the adsorption isotherms measured for the limestones and limes with the isotherm of the type II is salient. The kind of the adsorption isotherm is typical for the non – porous or macroporous adsorbents.



Rys. 11. Skumulowana objętość porów w funkcji średniej średnicy poru: 1 – wapno z wapienia prekambryjskiego, 2 – wapno z wapienia dewońskiego, 3 – wapno z wapienia triasowego, 4 – wapno z wapienia jurajskiego

Fig. 11. Cumulative pore volume vs. average pore diameter: 1 – lime produced using the Pre – Cambrian limestone, 2 – lime produced using the Devonian limestone, 3 – lime produced using the Triassic limestone, 4 – lime produced using the Jurassic limestone

Należy zauważyć dużą różnicę w skumulowanych objętościach porów w wapnie wyprodukowanym z wapienia prekambryjskiego ($133,47 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$) i w wapnie wyprodukowanym z wapienia jurajskiego ($35,90 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$). Iloraz tych objętości wynosi około cztery. W przypadku wapna z wapienia prekambryjskiego jest to wynikiem dużej objętości porów o małych średnicach, w których następuje kondensacja kapilarna co jest widoczne również na rysunku 11.

Z wykresów na rysunku 11 wynika, że największa wartość skumulowanej objętości porów jest zmierzona w wapnie wyprodukowanym z wapienia prekambryjskiego. Natomiast najmniejszą wartość skumulowanej objętości porów otrzymano dla wapna wyprodukowanego z wapienia jurajskiego. Jest to zupełnie odmienne zjawisko jak w przypadku skumulowanej objętości porów zmierzonej dla wapieni co jest pokazane na rysunku 4. W przypadku wapieni największa skumulowana objętość porów jest zmierzona w wapieniu jurajskim. Natomiast najmniejsza w przypadku wapienia prekambryjskiego. „Odwrócenie” wartości skumulowanej objętości porów mierzonej w wapieniu i w wyprodukowanym zeń wapnie jest związane z rodzajem wapienia i jego dysocjacją termiczną.

Podczas nagrzewania wapienia pojawiają się naprężenia w ziarnach kalcytu jak to opisano w pracy (1). Największe ziarna kalcytu pękają pod wpływem powstałych naprężeń termicznych co jest główną przyczyną powstania porów o różnych średnicach w wapnie wyprodukowanym z wapienia prekambryjskiego, w tym takich, w których zachodzi kondensacja kapilarna. Ze względu na brak dużych ziaren kalcytu w wapieniu mikrytycznym (wapieniu jurajskim) porowatość całkowita kalcynowanej bryły wapienia wzrasta, ale przede wszystkim powstają makropory.

Analysing the plots of cumulative pore volume vs. average pore diameter shown in Fig. 4 and Fig. 11 it is evident, that both the limestones and the limes are the macroporous solids first of all. But it is especially typical for limes. The reason of the very high porosity of limes in comparison with the porosity of the limestones is caused by liberation of carbon dioxide during thermal decomposition of limestones. The calculation below shows the impact of carbon dioxide liberation during calcination on porosity of limes. It is assumed in the following calculation, that all calcium atoms originating from calcite create the elementary cells of calcium oxide and the beginning volume of limestone equals to V . Moreover for the simplification of the calculation it is assumed, that limestone contains calcite only.

The volume of calcite elementary cell is $v_1 = 367.76 \text{ \AA}^3$ and number of calcium atoms per elementary cell is six (18). The volume of calcium oxide elementary cell is $v_2 = 110.36 \text{ \AA}^3$ and number of calcium atoms is four (20). As it is mentioned above it is assumed in the calculation, that the volume of calcite before thermal decomposition equals to V . Therefore the theoretical porosity of the volume V after thermal decomposition of calcite is calculated using equation 2:

$$\frac{V - V \frac{6 v_2}{4 v_1}}{V} \cdot 100\% \approx 55\% \quad [2]$$

The porosity of limestone calcination product is higher than the above calculated result due to contraction cracks, interface cracks and grain cracks (1). It is partially shown on Fig. 1.

The adsorption hysteresis are the result of the capillary condensation in “ink – bottle” shaped pores. The shape of hysteresis loops is identified with pore structure of the solid (11, 16). Comparing the hysteresis loops shown on Fig. 3, 5, 6, 7 with the types of hysteresis loops defined in the paper (16) the similarity of obtained hysteresis loops with the hysteresis loop called H3 is distinct. The kind of the hysteresis loop does not exhibit any limiting adsorption in the region of the high value of relative pressure and is typical for slit – shaped pores, which are formed by the parallel walls of solid plates.

As it is mentioned above the adsorption hysteresis loop is not observed for each lime produced using any limestone. The hysteresis loop is observed in the case of lime produced using the Pre – Cambrian limestone containing the coarse calcite crystallites only. The example of the hysteresis loop is shown on Fig. 9. But the hysteresis loop is not observed in Fig. 10 prepared for lime obtained using the Jurassic limestone. Hysteresis loop is observed when the shape of pores in solid is similar to bottle of ink. Therefore the question is: from where are pores in lime produced using the Pre – Cambrian limestone containing the coarse calcite crystallites?

The answer is possible if the presence of the big thermal stresses in the coarse calcite crystallites is assumed, as it is discussed above. Due to the activity of the thermal stresses the big dimension calcite crystallites crack on the smaller parts during heating of limestone in calcination process and it is a source of new pores

4. Omówienie wyników pomiarów

Porównując kształt izoterm adsorpcyjnych pokazanych na rys. 3, 5, 6 i 7 z sześcioma rodzajami izoterm adsorpcyjnych zdefiniowanych w pracy (16) widocznym jest podobieństwo zmierzonych izoterm dla wapieni z izotermą typu II. Ten rodzaj izoterm jest charakterystyczny dla nieporowatych lub makroporowatych adsorbentów.

Jak wyżej wspomniano tylko w przypadku wapna wyprodukowanego z wapienia prekambryjskiego izoterm adsorpcji i desorpcji tworzą pętlę histerezy, ale są do siebie zbliżone tak bardzo, że nie pozwalającą na określenie typu pętli histerezy adsorpcyjnej (16). Tym samym nie jest możliwe określenie kształtu porów w wapieniu na podstawie zmierzonej pętli histerezy adsorpcyjnej chociaż wiadomo, że układ krystalograficzny tlenku wapnia jest układem regularnym, klasy heksaoktaedru (nazwa grupy symetrii przestrzennej H – M "Fm – 3m") (17, 20).

Analizując wykresy skumulowanej objętości porów w funkcji średniej średnicy porów zamieszczone na rysunkach 4 i 11 widocznym jest, że wapienie i wapno w dużej części zawierają makropory. Jest to szczególnie charakterystyczne dla wapna. Powodem tego jest uwalnianie ditlenku węgla podczas dekarbonatyzacji wapieni. Poniższe obliczenie pokazuje wpływ uwolnienia ditlenku węgla podczas kalcynacji wapienia na porowatość wapna. W obliczeniu założono, że atomy wapnia pochodzące z kalcytu tworzą komórki elementarne tlenku wapnia, a początkowa objętość wapienia wynosi V. Ponadto przyjęto dla uproszczenia obliczeń, że wapień zawiera jedynie kalcyt.

Objętość elementarnej komórki kalcytu wynosi $v_1 = 367,76 \text{ \AA}^3$, a liczba atomów wapnia przypadająca na komórkę elementarną wynosi sześć (18). Objętość komórki elementarnej tlenku wapnia jest równa $v_2 = 110,36 \text{ \AA}^3$, a liczba atomów wapnia przypadających na jedną komórkę elementarną wynosi cztery (20). Jak wyżej wspomniano, w obliczeniach zakłada się, że objętość kalcytu przed dysocjacją termiczną wynosi V. Dlatego teoretycznie porowatość objętości V po dekarbonatyzacji wapienia wylicza się z zależności [2]:

$$\frac{V - V \frac{6 v_2}{4 v_1}}{V} \cdot 100\% \approx 55\% \quad [2]$$

Porowatość wapna jest wyższa niż na to wskazuje powyższe obliczenie z powodu pęknięć skurczowych, pęknięć międzyfazowych i pęknięć ziarnowych (1). Jest to pokazane na rysunku 1.

Histerezy adsorpcyjne są wynikiem kondensacji kapilarnej w porach o kształcie butelki atramentu. Postać pętli histerezy jest związana rodzajem porów ciała stałego (11, 16). Porównując pętle histerezy adsorpcyjnej pokazane na rysunkach 3, 5, 6, 7 z typami pętli histerezy zdefiniowanymi w pracy (16) podobieństwo otrzymanych histerez adsorpcyjnych z pętlą histerezy nazywaną H3 jest wyraźne. Ten rodzaj pętli histerezy nie wykazuje jakiegokolwiek granicznej adsorpcji w zakresie wysokich wartości ciśnienia

in the structure of the lime in which capillary condensation occurs. Thus it is possible to measure hysteresis loop. If a limestone contains the small calcite crystallites, the thermal stresses in the calcite crystallites are weak and the big porosity of lime is the result of carbon dioxide liberation only. But it is the reason of the big value of total porosity of lime and lack in the porous medium the pores, which are conducive to hysteresis loop.

The thermal stresses occur due to various value of the expansion thermal coefficient of calcite. The value of linear expansion thermal coefficients of calcite are various for various calcite crystallographic axis (17). The value of the coefficient equals to $-5.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (negative value) for X axis and Y axis of hexagonal crystal system and $25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (positive value) for Z axis in the temperature range 293 – 313 K. Therefore during heating of limestone containing the big dimension crystallites of calcite e.g. the Pre – Cambrian limestone the texture of calcined limestone changes and pores come into existence in lime, which are necessary for creation of adsorption hysteresis loop.

5. Conclusions

1. The pores in limestones are slit – shaped pores, which are shaped by the flat walls of calcite grains.
2. The adsorption hysteresis loop exists in the case of each investigated limestone, but the adsorption and desorption isotherms are especially different in their shapes in the case of the limestones originating from the younger geological periods because of their higher total porosity in comparison with the total porosity of the oldest limestones.
3. The shape of adsorption isotherms measured for the limestones is typical for the non – porous or macroporous adsorbents.
4. The adsorption hysteresis loops are observed in the case of lime obtained using limestone consisting the coarse calcite grains. The pores enabling creation of adsorption hysteresis loop come into being due to crack of big size calcite grains. The cracks are generated during heating of limestone lumps in calcination.
5. In general the adsorption branch and desorption branch of the adsorption hysteresis overlap for lime, because of big total porosity of lime and big dimensions of pores, which are the reason of lack of capillary condensation. Probably it is possible to assume, that pores in lime are slit – shaped.
6. Both the limestones and lime are characterized by the huge variability of the pore dimensions.

Acknowledgement

The author wish to thank polish Ministry of Science and Higher Education for financial support by the grant recorded in AGH University of Science and Technology under the registration number 18.18.160.977.

względnego i jest typowy dla porów o kształcie szczelinowym, które są utworzone przez równoległe płaszczyzny ścian ciała stałego.

Jak już wyżej wspomniano pętla histerezy adsorpcyjnej nie jest obserwowana w każdym rodzaju wapna. W opisanych wyżej badaniach pętla ta jest obserwowana tylko w przypadku wapna wyprodukowanego z wapienia prekambryjskiego zawierającego duże ziarna kalcytu. Przykład takiej pętli histerezy adsorpcyjnej jest pokazany na rysunku 9, ale pętla histerezy adsorpcyjnej nie jest obserwowana na wykresie zamieszczonym na rysunku 10, a sporządzonym dla wapna wyprodukowanego z wapienia jurajskiego. Jak wyżej wspomniano pętla histerezy adsorpcyjnej jest obserwowana w przypadku porowatego ciała stałego zawierającego pory o kształcie butelki atramentu. Dlatego powstaje pytanie: skąd biorą się pory w wapnie produkowanym z wapienia prekambryjskiego zawierającego duże ziarna kalcytu?

Odpowiedź na postawione pytanie jest możliwa przy założeniu występowania znacznych naprężeń termicznych w dużych ziarnach kalcytu. Naprężenia termiczne w ziarnach kalcytu o dużych rozmiarach powodują pęknięcie i rozpad dużych ziaren kalcytu na mniejsze podczas nagrzewania wapienia podczas jego dekarbonatyzacji i to jest przyczyną powstania w wapnie porów o kształcie umożliwiającym zajście kondensacji kapilarnej i powstaniu pętli histerezy adsorpcyjnej. Jeśli wapień zawiera małe ziarna kalcytu, to naprężenia termiczne w takich ziarnach są niewielkie i duża porowatość wapna jest wynikiem uwalniania ditlenku węgla co z kolei jest przyczyną dużej porowatości całkowitej wapna i braku w nim porów sprzyjających powstaniu pętli histerezy adsorpcyjnej.

Naprężenia termiczne w kalcydzie są powodowane różnymi wartościami współczynnika rozszerzalności cieplnej kalcytu. Wartości współczynnika liniowej rozszerzalności kalcytu są różne dla różnych osi krystalograficznych [17]. Wartość tego współczynnika wynosi (wartość ujemna) $-5,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ dla osi X i Y układu heksagonalnego i (wartość dodatnia) $25 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ dla osi Z w zakresie temperatur 293–313 K. Dlatego podczas kalcynacji wapienia zawierającego duże ziarna kalcytu na przykład wapienia prekambryjskiego tekstura wapienia prażonego materiału zmienia się i w wapnie powstają pory umożliwiające powstanie pętli histerezy adsorpcyjnej z izoterm adsorpcji i desorpcji.

5. Wnioski

1. Pory w wapieniach są kształtu szczelinowego. Są utworzone przez płaskie ściany ziaren kalcytu.
2. Pętla histerezy adsorpcyjnej występuje w przypadku każdego zbadanego wapienia, przy czym izotermy adsorpcji i desorpcji szczególnie różnią się w swoim przebiegu w przypadku wapieni pochodzących z młodszych okresów geologicznych ze względu na większą porowatość tych wapieni w porównaniu z wapieniami ze starszych okresów geologicznych.

Literatura / References

1. R. Lech, Thermal Decomposition of Limestone: Part 2 – Influence of Contraction, Phase Composition, Phase Concentrations and Heating on Calcination Time, *Sil. Ind.* 71, No. 7 – 8, 2006, pp. 110 – 114.
2. R. Lech, Termiczny rozkład wapieni: transport masy i ciepła; *Ceramics*, vol. 105, Polish Academy of Science - Kraków Division, Polish Ceramics-Society, Kraków 2008, pp.46 – 51, 96 – 99.
3. R. Lech, Test of the application of porous media model to the calculation of carbon dioxide transport through calcium oxide layer, *CWB XIII/LXXV*, No. 3, 2008, pp. 111 – 123.
4. R. Lech, K. Wodnicka, Z. Pędzich, Effect of the limestone fabric on the fabric development in burnt lime. *ZKGInt.*, 6/7, vol. 62, 2009, pp. 94 – 101..
5. J. Khinast, G. F. Krammer, Ch. Brunner, G. Staudinger, Decomposition of limestone: the influence of CO₂ and particle size on the reaction rate, *Chem. Eng. Sc.*, 51, 1996, pp. 623 – 634.
6. P. C. Carman, *Flow of Gases Through Porous Media*, Academic Press Inc. Publ, New York 1956, pp. 8 – 13.
7. E. A. Mason, A. P. Malinauskas, Gas transport in porous media: the dusty-gas model, Elsevier, Amsterdam 1983, pp. 30 – 72.
8. J. van Brakel, Pore space models for transport phenomena in porous media. Review and evaluation with special emphasis on capillary liquid transport, *Pow. Tech.*, 11, 1975, pp. 205 – 236.
9. S. Bretsznajder, O przebiegu reakcji typu $A_{\text{ciałostale}} + B_{\text{gaz}} = C_{\text{ciałostale}}$, in E. Błasiak et al., *Kataliza i katalizatory*, PWT, Warszawa 1952, pp. 329 – 373.
10. A. Bielański, Zjawiska na granicy faz ciecz/gaz oraz ciecz/ciało stałe, in A. Bielański, K. Gumiński, B. Kamieński, K. Pigoń, L. Sobczyk, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980, pp. 709 – 718.
11. J. H. de Boer, The shapes of capillaries, in: D. H. Everett, F. S. Stone, (eds.): *The structure and properties of porous materials*, Butterworths Scientific Publications, London 1958, pp. 68 – 94.
12. J. W. McBain, An explanation of hysteresis in the hydration and dehydration of gels, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1935, pp. 699 – 700.
13. J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN, pp. 64 – 95, Warszawa 1973.
14. E. P. Barrett, L. S. Joyner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, pp. 373 – 380.
15. R. Lech, Thermal Decomposition of Limestone: Part 1 – Influence of Properties on Calcination Time, *Sil. Ind.* 71, No. 7 – 8, 2006, pp. 103 – 109.
16. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure&Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, 1985, pp. 603 – 619.
17. J. Chojnacki, *Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej*, PWN, Warszawa 1971, pp. 139 – 147, 216 – 217, 342 – 343.
18. E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, N. Ishizawa, Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. III. Synchrotron X-ray studies of CaCO₃, MgCO₃ and MnCO₃, *Acta Cryst.*, B51, pp. 929-939(1995).
19. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, Stow. Prod. Cem., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010, pp. 322 – 334.
20. Q. Huang, O. Chmaissem, J. J. Capponi, C. Chailout, M. Marezio, J. L. Tholence, A. Santoro, Neutron powder diffraction study of the crystal structure of HgBa₂Ca₄Cu₅O_{12+δ} at room temperature and at 10 K, *Physica C: Superconductivity*, 227, 1994, pp. 1 – 9.

3. Kształt pętli izoterm adsorpcji i desorpcji wapieni odpowiada kształtowi pętli histerezy adsorpcyjnej charakterystycznej dla adsorbentów nieporowatych lub makroporowatych.
4. Pętle histerezy adsorpcyjnej występują w przypadku wapna wyprodukowanego z wapieni zawierających duże ziarna kalcytu. Pory umożliwiające powstanie pętli histerezy adsorpcyjnej są wytwarzane w wyniku pęknięć dużych ziaren kalcytu pod wpływem naprężeń termicznych powstających podczas nagrzewania dekarbonatyzowanej bryły wapienia.
5. Na ogół izoterma adsorpcji pokrywa się z izotermą desorpcji w przypadku wapna ze względu na dużą porowatość wapna i duże średnice porów nie sprzyjające powstaniu histerezy adsorpcyjnej. Przepuszczalnie można przyjąć, że pory w wapie mają kształt szczelinowy.
6. Zarówno wapienie jak i wapno charakteryzują się dużą zmiennością średnic (wymiarów) porów.

Podziękowanie

Autor dziękuje polskiemu Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za sfinansowanie niniejszej pracy z grantu zarejestrowanego w Akademii Górniczo – Hutniczej pod nr 18.18.160.977.