

Piotr WYSZOMIRSKI\*, Małgorzata NIESYT\*\*, Tadeusz SZYDŁAK\*\*\*, Czesław GOŁAWSKI\*\*\*\*

## ***Dolomity świętokrzyskie jako surowiec do produkcji wyrobów ogniotrwałych z klinkieru nowego typu***

Streszczenie: Dolomity świętokrzyskie uważane były do tej pory za nieperspektywiczne z punktu widzenia produkcji wyrobów ogniotrwałych. Dotyczyło to jednak jednostopniowej metody wytwarzania klinkieru dolomitowego. Aktualnie coraz częściej w praktyce przemysłowej znajduje zastosowanie dwustopniowy sposób przygotowania takiego klinkieru. W pierwszym etapie tego procesu wytwarzany jest dekarbonat, który stosunkowo łatwo otrzymuje się z wyjściowego surowca dolomitowego o drobnoziarnistej strukturze, w drugim zaś półprodukt ten poddawany jest zagęszczaniu i spiekaniu. Z tak uzyskanego klinkieru wytwarzane są dolomitowe wyroby ogniotrwałe.

Do przeprowadzonych badań przeznaczono dolomity ze złóż Winna, Jaźwica i Laskowa. Stwierdzono, że w złożu Winna na drugim, środkowym poziomie eksploatacyjnym (284 m n.p.m.) występuje kopalina o bardzo drobnym uziarnieniu rzędu 0,01–0,03 mm i zawartości  $\text{SiO}_2$  wynoszącej około 2,47%. Przeprowadzone badania zagęszczonego dekarbonatu otrzymanego z tego surowca wykazały jego dobrą spiekalność i dużą odporność na hydratację w agresywnych warunkach komory klimatycznej (temperatura 40°C, wilgotność względna 70%). Stwarza to perspektywę produkcji dolomitowych wyrobów ogniotrwałych wysokiej jakości metodą dwustopniowego przygotowania klinkieru. W innych częściach złoża stwierdzono jednak występowanie dolomitu o mniej korzystnej, bardziej gruboziarnistej strukturze. Tak więc wykorzystanie kopaliny z Winnej w przemyśle materiałów ogniotrwałych wymagać będzie selektywnej jej eksploatacji. Surowiec dolomitowy z Jaźwicy i Laskowej uznano w świetle przeprowadzonych badań za nieperspektywiczny.

Słowa kluczowe: dolomit dewoński, region świętokrzyski, Winna, Jaźwica, Laskowa, dwustopniowa metoda spiekania, dekarbonatyzacja

\* Prof. dr hab. inż., Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; Instytut Politechniczny, Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Tarnów; e-mail: pwysz@agh.edu.pl

\*\* Dr inż., Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

\*\*\* Dr inż., Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

\*\*\*\* Mgr inż., ArcelorMittal Refractories, Sp. z o.o., Kraków.

## ***Dolostones of the Holy Cross Mts. region as raw materials for the production of refractories from clinker of a new type***

**Abstract:** The dolostones of the Holy Cross Mountains region so far have been considered as unsuitable for the production of refractory materials. However, this evaluation remains true only if the refractories would have been produced applying the one-stage method of a dolostone clinker manufacturing. Currently, such clinkers have been more and more often prepared applying the two-stage method. In the first stage, a decarbonate is produced which is a relatively simple process if the starting dolostone material is fine-grained; in the second stage, this semi-product is compacted and sintered. The clinker manufactured in this way is used in the production of dolostone-based refractories.

Investigations were carried out on the dolostones from the Winna, Jaźwica and Laskowa deposits. It has been found that the rocks from the Winna deposit that occur at the second middle exploitation level (284 m asl) are very fine-grained (0.01–0.03 mm) and contain ca. 2.47% SiO<sub>2</sub>. Further tests on the compacted decarbonate obtained from these dolostones have revealed its good sintering properties and high resistance to hydration under aggressive conditions in a climatic cabinet (temperature 40°C, relative humidity 70%). Such a two-stage manufactured clinker is a prospective material for the production of dolostone-based refractories of high quality.

As other parts of the Winna deposit contain more coarse-grained dolostones, thus inferior for the process considered, the utilization of the rock in Winna would require its selective exploitation. The dolostones from Jaźwica and Laskowa have been found to represent rocks unsuitable for the two-stage clinkering method.

**Key words:** Devonian dolostones, Holy Cross Mts. region, Winna, Jaźwica, Laskowa, dolostone-based refractories, two-stage clinkering

### ***Wprowadzenie***

Dolomit jest surowcem tanim i pospolicie występującym. Polska dysponuje dużymi zasobami kopalni dolomitowych, które od lat są z powodzeniem eksploatowane i wykorzystywane w wielu dziedzinach. Najzasobniejsze złoża o znaczeniu przemysłowym występują w trzech głównych regionach: świętokrzyskim, śląsko-krakowskim oraz dolnośląskim (w Sudetach Środkowych). Niestety, z punktu widzenia produkcji dolomitowych wyrobów ogniotrwałych większość krajowych złóż reprezentuje kopaliny średniej i niskiej jakości (Bąk i in. 2011). Tradycyjnym źródłem do ich produkcji jest niezmiennie region śląsko-krakowski, a zwłaszcza kopalnia Siewierz, eksploatująca złożo dolomitu triasowego Brudzowice, którego zasoby obecnie są bliskie wyczerpania.

Na przestrzeni lat zmieniły się trendy w wytwarzaniu wyrobów dolomitowych, a wraz z nimi wymagania stawiane surowcom. Stosunkowo nowym wariantem produkcji klinkieru dolomitowego jest jego wytwarzanie metodą dwustopniową, która stanowi alternatywę tradycyjnego, jednostopniowego spiekania. W pierwszym etapie tego procesu wytwarzany jest dekarbonat, który stosunkowo łatwo otrzymuje się z wyjściowego surowca dolomitowego o drobnoziarnistej strukturze, w drugim zaś dekarbonat poddawany jest zagęszczaniu i spiekaniu. Metoda ta nie została – jak dotąd – wdrożona w Polsce, ale z powodzeniem stosowana jest w innych krajach. Pozwala ona zaniedbać podwyższoną porowatość oraz pewną naturalną niejednorodność surowca, co umożliwi wykorzystanie kopalni o zróżnicowanej, w poszczególnych partiach złoża, czystości chemicznej. Nowym kierunkiem może być stosowanie do tego celu surowców pochodzących nie tylko z regionu śląsko-krakowskiego, ale też świętokrzyskiego. Ten ostatni był jak dotąd pomijany w tego typu rozważaniach, głównie ze względu na podwyższoną zawartość krzemionki w tamtejszych dolomitach. Przeprowadzone w ostatnim czasie badania świadczą jednak

o możliwości wykorzystania dolomitów o podwyższonym udziale  $\text{SiO}_2$ , pod warunkiem występowania korzystnej mikrostruktury, a zwłaszcza bardzo drobnego uziarnienia. To ostatnie sprzyja też otrzymaniu dekarbonatu dolomitowego w niższej – w porównaniu z gruboziarnistymi dolomitami – temperaturze. Ponadto, jest to korzystne z punktu widzenia produkcji dolomitu kaustycznego stosowanego w przemyśle materiałów budowlanych do wytwarzania magnezjowych materiałów wiążących, a także dla celów przemysłu chemicznego.

W wyniku reakcji  $\text{SiO}_2$  z jednym z głównych składników klinkieru dolomitowego, tj. z  $\text{CaO}$ , powstawać może niepożądany krzemian dwuwapniowy. Jego przemianie polimorficznej  $\beta \leftrightarrow \gamma$  zachodzącej w temperaturze  $675^\circ\text{C}$  towarzyszy bowiem znaczna zmiana objętości. W związku z tym poniżej tej temperatury faza  $\beta\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$  staje się nietrwała i rozpada na drobny proszek  $\gamma\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$ , co powoduje szkodliwe rozluźnienie struktury klinkieru. W wyniku reakcji  $\text{CaO}$  i  $\text{SiO}_2$  może także powstać krzemian trójwapniowy. Reakcja ta jest uważana za korzystną; związanie podatnego na hydratację wolnego wapna polepsza bowiem trwałość klinkieru i jego odporność na działanie wilgoci. Jednak aby taka reakcja mogła zajść, niezbędne jest intensywne rozproszenie krzemionki w dekarbonacie dolomitowym, czemu sprzyja m.in. bardzo drobnokrystaliczna struktura surowców dolomitowych.

## **1. Materiał próbkowy i metody badań**

Do badań przeznaczono dolomity dewońskie pochodzące z trzech kopalń regionu świętokrzyskiego. próbki pochodzące ze złoża Winna zostały pobrane w różnych latach z różnych poziomów eksploatacyjnych: górnego (próbka 1089; rok 2009), środkowego znajdującego się na wysokości 284 m n.p.m. (próbka 1090; rok 2009) oraz niedawno udostępnionego dolnego poziomu 274 m n.p.m. (próbka 1195; rok 2013). Dolomit z Jązwicy (próbka 1084; rok 2009) pochodził z najniższego, piątego poziomu eksploatacyjnego 210 m n.p.m. próbki ze złoża w Laskowej pobrano w roku 2009 z najniższego siódmego poziomu eksploatacyjnego 228 m n.p.m. (próbka 1092) oraz z czwartego poziomu 250 m n.p.m. w jego części północnej (próbka 1093) i południowej (próbka 1094).

Próbki dolomitów surowych poddano następującym badaniom:

- analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym (standardowe preparaty o grubości ok. 0,02 mm) przy użyciu uniwersalnego mikroskopu polaryzacyjnego OLYMPUS BX 51 wyposażonego w kamerę BPI2 do wykonywania mikrofotografii techniką cyfrową;
- analiza chemiczna przeprowadzona w Activation Laboratories Ltd. w Ancaster (Kanada) (próbki 1084, 1089, 1090, 1092, 1093, 1094) oraz w laboratorium firmy Ferro Carbo w Krakowie. Zastosowano metodę FUS-ICP (*Fusion with Inductively Coupled Plasma*) przy użyciu spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem plazmowym oraz rentgenowską analizę fluorescencyjną XRF.

Ponadto z dolomitu z Winnej (próbka 1090) uzyskano dekarbonat w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$ . Półprodukt ten rozdrobniono do uziarnienia 0,1 mm i zaprasowano z niego pastylki o średnicy około 2 cm i masie około 3 g pod ciśnieniem 50 i 200 MPa, które spieczono w temperaturze  $1650^\circ\text{C}$ . Pastylki te zostały poddane następującym badaniom:

- oznaczenie gęstości rzeczywistej i pozornej oraz porowatości całkowitej za pomocą analizatora gęstości GEO-PYC 1360 i piknomietru helowego ACCU-PYC 1330 (oba urządzenia produkcji firmy Micromeritics),
- rejestracja przyrostu masy spowodowanego hydratacją próbek przetrzymywanych w komorze klimatycznej typu LHL 113 firmy ESPEC w agresywnych warunkach (temperatura 40°C, wilgotność względna 70%),
- analiza SEM wykonana przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego typu Nova Nano SEM 200 (producent FEJ EUROPE COMPANY), wyposażonego w przystawkę do analizy składu chemicznego metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS.

## **2. Wyniki badań**

### *2.1. Analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym*

#### *Dolomit z Winnej (próbka 1089)*

Jest to dolomit drobnosparytowy typu mudston o teksturze zbitej i bezładnej. Skała zbudowana jest z zazwyczaj ksenomorficznych, rzadziej hipautomorficznych kryształów dolomitu o wielkości 0,01–0,05 mm (fot. 1). Wewnątrz kryształów widoczne są nieliczne, kryptokrystaliczne wrostki minerałów nieprzezroczystych, prawdopodobnie wodorotlenków żelaza. Niewielka przestrzeń porowa pomiędzy kryształami dolomitu jest całkowicie zabudowana drugą generacją tego minerału, zbudowaną z mikrosparytowych kryształów (0,005–0,01 mm) impregnowanych przez rdzawo przeświecające, mikrokrystaliczne wodorotlenki żelaza. W węglanowym tle sporadycznie występują ostrokrawędziste ziarna kwarcu o średnicy do 0,03 mm. Skała pocięta jest nielicznymi, nieregularnymi żyłkami sparytowego dolomitu, którego pozbawione wrostków kryształy osiągają wielkość do 0,1 mm. Miąższość tych żyłek nie przekracza 0,2 mm.

#### *Dolomit z Winnej (próbka 1090)*

Jest to dolomit drobnosparytowy typu mudston o teksturze lekko porowatej i bezładnej. Głównym składnikiem tej skały są ksenomorficzne, drobne kryształy dolomitu o wielkości 0,01–0,03 mm (fot. 2). Część z nich wykazuje znaczny stopień mikrytyzacji (Niesyt i in. 2012).

#### *Dolomit z Winnej (próbka 1195)*

Jest to sparytowy dolomit diagenetyczny o masywnej, bezładnej teksturze. Skała zbudowana jest z ksenomorficznych kryształów dolomitu o wielkości około 0,1 mm (fot. 3). Wnętrze kryształów dolomitu zawiera liczne inkluzje nadające im ciemniejsze zabarwienie. Zewnętrzne partie tych kryształów są wyraźnie jaśniejsze, pozbawione inkluzji (fot. 4). W sparytowym tle skały widoczne są nieliczne żyłki zbudowane z bezbarwnych, pozbawionych inkluzji kryształów dolomitu. Miąższość żyłek waha się od 0,02 do 0,2 mm.

#### *Dolomit z Jaźwicy (próbka 1084)*

Jest to dolomit drobnosparytowy o teksturze zbitej i bezładnej. Skała zbudowana jest z dwóch generacji ksenomorficznych kryształów dolomitu. Większe kryształy (0,05–0,1 mm) są zazwyczaj czyste, prawie pozbawione wrostków. Tworzą owalne skupienia o średnicy do 1 mm. Przestrzeń pomiędzy tymi skupieniami wypełniają drobne kryształy dolomitu (0,02–0,06 mm) z bardzo dużą ilością submikroskopowych wrostków, prawdopodobnie substancji organicznej lub wodorotlenków żelaza (fot. 5). Podobna, słabo przeświecająca substancja impregnuje również strefy zbudowane z drobnych kryształów dolomitu.

#### *Dolomit z Laskowej (próbka 1092)*

Jest to dolomit sparytowy o teksturze zbitej i bezładnej. Skała zbudowana jest z dużych (0,1–0,5 mm), ksenomorficznych kryształów dolomitu tworzących strukturę mozaikową (fot. 6). Ściśle upakowane ziarna dolomitu mają zazwyczaj wyraźną budowę zonalną. Ich wnętrze zawiera bardzo dużą ilość kryptokrystalicznych wrostków, prawdopodobnie wodorotlenków żelaza zaś zewnętrzne partie kryształów są tych wrostków pozbawione. Przestrzeń porowa jest prawie całkowicie zabudowana. Ponadto skała pocięta jest licznymi, różnie zorientowanymi żyłkami dolomitowymi o grubości od 0,05 do 0,5 mm.

#### *Dolomit z Laskowej (próbka 1093)*

Jest to dolomit sparytowy typu mudston o teksturze zbitej i bezładnej. Skała zbudowana jest z gęsto upakowanych, ksenomorficznych kryształów dolomitu o wielkości 0,02–0,05 mm (fot. 7). Wszystkie kryształy zawierają liczne, kryptokrystaliczne wrostki minerałów nieprzezroczystych. W dolomitowym tle chaotycznie rozrzucone są owalne zazwyczaj formy (pierwotne pustki) wypełnione jaśniejszym, pozbawionym wrostków dolomitom, którego sparytowe kryształy osiągają średnicę do 0,1 mm. Przestrzeń porowa została prawie całkowicie zabudowana w wyniku intensywnej rekrystalizacji. Lokalnie obserwuje się niewielkie skupienia mikrokonkrecji żelazistych o średnicy około 0,05 mm.

#### *Dolomit z Laskowej (próbka 1094)*

Skała ta jest podobna do próbki 1092. Reprezentuje dolomit sparytowy o teksturze zbitej i bezładnej. Opisywana skała jest zbudowana z dużych (0,05–0,4 mm), ksenomorficznych, rzadziej hipautomorficznych kryształów dolomitu o strukturze mozaikowej. Ściśle upakowane ziarna dolomitu mają zazwyczaj wyraźną budowę zonalną. Ich wnętrze zawiera bardzo dużą ilość kryptokrystalicznych wrostków, prawdopodobnie wodorotlenków żelaza. Zewnętrzne partie są tych wrostków pozbawione. Lokalnie obserwuje się niewielkie, około jednomilimetrowe strefy cementu druzowego zbudowanego z jasnych, pozbawionych wrostków, hipautomorficznych kryształów dolomitu. Pierwotna przestrzeń porowa jest całkowicie zabudowana. Częściowo niewypełnione pozostaje jedynie wnętrze nielicznych, wąskich (do 0,05 mm) szczelin przecinających skałę w różnych kierunkach (fot. 8).

## *2.2. Analiza chemiczna*

Z punktu widzenia przemysłu materiałów ogniotrwałych korzystna jest jak najwyższa zawartość MgO w surowcu dolomitowym, gdyż powstający w procesie dekarbonatyzacji

peryklaz jest mniej podatny na hydratację aniżeli bardzo reaktywne wapno CaO (m.in. Kashaninia i in. 2011). Najbardziej atrakcyjna pod tym względem jest więc próbka 1090 ze złoża Winna, zawierająca 21,52% MgO (tab. 1). Z drugiej strony dolomit ze złoża Jaźwica charakteryzuje się wyraźnie obniżonym udziałem tlenku magnezu na poziomie zaledwie 16,30%. Stosunek CaO/MgO w tej próbce wynosi 2,31, co wskazuje na to, że nie jest to dolomit *sensu stricto*, lecz dolomit kalcytowy (Chilingar i in. 1967). Większość badanych próbek wykazuje podwyższoną zawartość SiO<sub>2</sub>, co jest typowe dla dolomitów z regionu świętokrzyskiego. Udział tego składnika kształtuje się na poziomie od 0,53% dla dolomitu z Jaźwicy (próbka 1084) do 5,44% dla próbki z Winnej, pochodzącej z górnego poziomu eksploatacyjnego (1089). Według normy BN-86/6761-16 surowce przydatne do produkcji ogniotrwałych wyrobów dolomitowych nie powinny zawierać więcej niż 2,8% tego tlenku, a najlepszy gatunek – co najwyżej 1% SiO<sub>2</sub> (tab. 2). Tak więc próbka 1089 wydaje się mało perspektywiczna w aspekcie wytwarzania ogniotrwałego klinkieru dolomitowego. Surowiec dolomitowy z Laskowej (próbka 1093) jest również silnie zanieczyszczony domieszką SiO<sub>2</sub>, a także Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, których łączny udział kształtuje się na poziomie 6%. Bardziej korzystny skład chemiczny wykazują dwie pozostałe próbki z tego złoża (1092, 1094). Są to jednak skały zbudowane z dużych kryształów dolomitu (fot. 6, 8), co z kolei jest cechą niepożądaną, gdyż lepiej spiekają się surowce drobnokrystaliczne. Dolomity z Winnej (próbki 1090, 1195) zawierają odpowiednio 2,47 i 0,75% SiO<sub>2</sub>. Z punktu widzenia składu chemicznego ten drugi surowiec wydaje się bardziej atrakcyjny. Próbka 1090 jest jednak wybitnie drobnokrystaliczna (fot. 2), co w dwustopniowej metodzie produkcji klinkieru dolomitowego umożliwiła równomierną homogenizację wszystkich składników chemicznych surowca i zapobiega m.in. kumulacji krzemionki. W przeciwieństwie do tego dolomit

TABELA 1. Analiza chemiczna badanych dolomitów

TABLE 1. Chemical analyses of raw dolostones studied

Złoże/Składnik [% mas.]	Jaźwica (1084)*	Winna (1089)	Winna (1090)	Winna (1195)	Laskowa (1092)	Laskowa (1093)	Laskowa (1094)
SiO <sub>2</sub>	0,53	5,44	2,47	0,75	2,16	3,24	1,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	2,02	0,21	0,22	0,43	1,29	0,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,58	0,33	0,20	0,57	1,43	0,28
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,067	0,008	<0,1	0,017	0,06	0,012
CaO	37,66	29,76	29,82	32,06	30,06	30,18	31,21
MgO	16,30	18,38	21,52	19,97	19,93	19,29	20,98
MnO	0,50	0,02	0,04	<0,1	0,18	0,22	0,08
K <sub>2</sub> O	0,05	0,69	0,03	<0,1	0,13	0,42	0,09
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,09	0,04	<0,1	0,03	0,06	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,01	0,01	<0,01	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Strata prażenia	45,97	43,15	46,45	46,74	45,87	44,58	46,50

\* W nawiasach podano symbole próbek

TABELA 2. Wymagania dotyczące właściwości dolomitów wykorzystywanych w przemyśle materiałów ogniotrwałych i hutnictwie (wg normy BN-86/6761-16)

TABLE 2. Required parameters of dolostones utilized in the refractories industry and metallurgy (acc. to BN-86/6761-16 standard)

Parametr	Gatunki dolomitów surowych		
	DM1	DM2	DK
MgO [%, min.]	17,5	16,0	19,0
SiO <sub>2</sub> [%, maks.]	2,0	2,8	1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%, maks.]	0,5	1,0	0,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%, maks.]	3,0	6,5	1,3

z Winnej zalegający na dolnym poziomie eksploatacyjnym (próbka 1195) jest bardziej gruboziarnisty.

### 2.3. Badania spieczonego dekarbonatu otrzymanego z dolomitu Winna ze środkowego poziomu eksploatacyjnego 284 m n.p.m.

Drobnokrystaliczny dolomit ze złoża Winna z drugiego, środkowego poziomu eksploatacyjnego (próbka 1090) został poddany obróbce cieplnej mającej na celu sprawdzenie, jak na właściwości otrzymanego spieku wpłynie podwyższona, niemal 2,5-procentowa zawartość SiO<sub>2</sub>. Spiekalność pastylek, prasowanych pod ciśnieniem zarówno 50, jak i 200 MPa, okazała się zadowalająca: bez względu na ciśnienie prasowania porowatość całkowita po spieczeniu była stosunkowo niska i wynosiła około 10% (tab. 3).

Podobnie pozytywne wyniki dał test odporności na hydratację w komorze klimatycznej. Próbka uformowana pod ciśnieniem 50 MPa zaczęła nieco zwiększać swoją masę dopiero po upływie 24 dni. W przypadku próbek prasowanych pod ciśnieniem 200 MPa nie zaobserwowano żadnych niekorzystnych zmian przez 40 dni ich przetrzymywania w agresywnych warunkach panujących w komorze klimatycznej. Dopiero po upływie tego czasu próbka zaczęła się delikatnie kruszyć. Rejestrowany przyrost masy był ledwo zauważalny: podczas 44 dni prowadzenia testu odporności na hydratację nie przekroczył on wartości 0,1% (rys. 1).

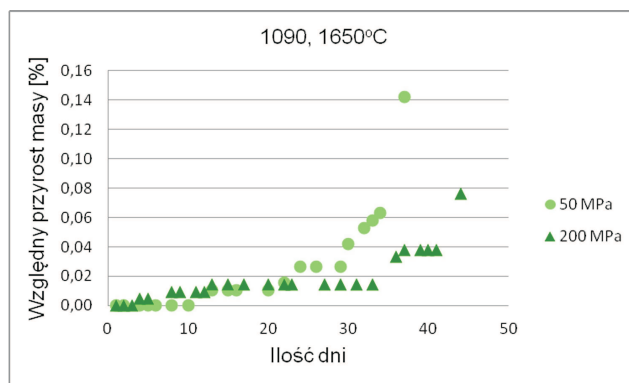
TABELA 3. Gęstość helowa ( $d_{hel}$ ), rzeczywista ( $d_{rz}$ ) i pozorna ( $d_p$ ) oraz porowatość całkowita ( $P_c$ ) pastylek uformowanych z dekarbonatu dolomitu z Winnej pod różnymi ciśnieniami i spieczonych w 1650°C

TABLE 3. Helium ( $d_{hel}$ ), specific ( $d_{rz}$ ) and apparent ( $d_p$ ) densities and the total porosity ( $P_c$ ) of pellets of Winna dolostone decarbonates, pressed under various pressures and sintered at 1650°C

Parametr	Ciśnienie formowania	
	50 MPa	200 MPa
$d_{hel}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	3,21	3,26
$d_p$ [g/cm <sup>3</sup> ]	3,07	3,09
$d_{rz}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	3,43	3,43
$P_c$ [%]	10,5	9,9

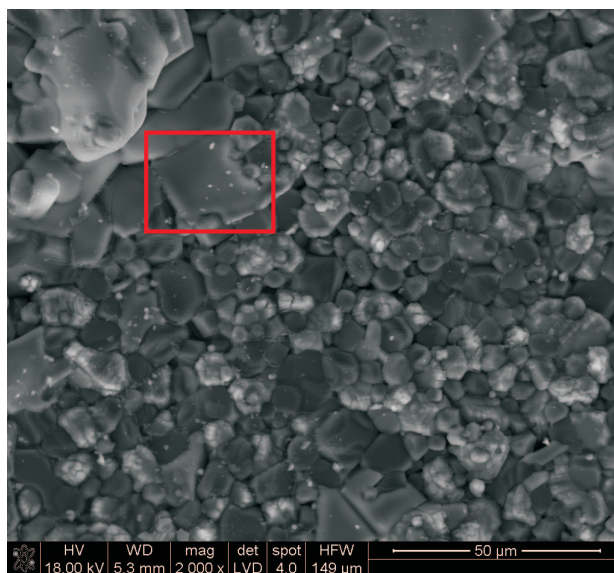


Analiza SEM/EDS spieczonych pastylek dekarbonatu otrzymanego z badanego dolomitu z Winnej wykazała obecność faz krzemianowych zarówno we wnętrzu próbki, jak i na jej powierzchni (fot. 9, rys. 2). Rozmiary ziaren tych faz nie przekraczają jednak wielkości



Rys. 1. Względny przyrost masy pastylek dekarbonatu dolomitu z Winnej (próbka 1090) sprasowanych pod ciśnieniami 50 i 200 MPa i spieczonych w 1650°C, w zależności od czasu. Test w komorze klimatycznej (t = 40°C, RH = 70%).

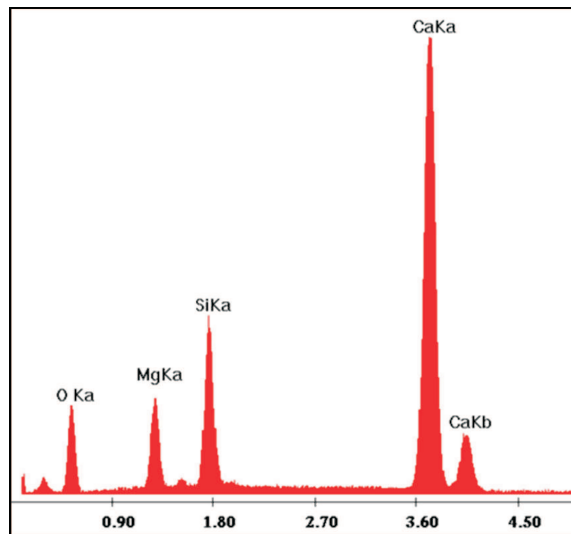
Fig. 1. Relative increase of pellets mass of dolostone decarbonate from Winna (sample 1090) pressed under 50 and 200 MPa and sintered at 1650°C, depending on time. Test in climatic cabinet (t = 40°C, RH = 70%).



Fot. 9. Powierzchnia pastylki dekarbonatu dolomitu z Winnej (próbka 1090), sprasowanej pod ciśnieniem 50 MPa i spieczonej w 1650°C. SEM. Wtrącenia krzemianowe zaznaczono ramką

Phot. 9. Surface of the pellet of dolostone decarbonate from Winna (sample 1090) pressed under 50 MPa and sintered at 1650°C. SEM. A silicate inclusion was indicated by the frame





Rys. 2. Analiza EDS fazy krzemianowej widocznej w obszarze zaznaczonym na fot. 9

Fig. 2. EDS analysis of silicate phase visible in the area indicated on Phot. 9

50  $\mu\text{m}$ ; są więc niewielkie i nie powodują rozluźnienia struktury oraz pęknięcia pastylek. Otrzymane spieki okazały się stabilne pomimo podwyższonej zawartości krzemionki w wyjściowym surowcu.

### Podsumowanie

Spośród badanych dolomitów świętokrzyskich tylko kopalina za złoża Winna okazała się interesująca z punktu widzenia produkcji klinkieru dolomitowego metodą dwustopniową. Stwierdzono to na przykładzie próbki wybitnie drobnoziarnistego dolomitu pochodzącego z drugiego, środkowego poziomu eksploatacyjnego. Mimo podwyższonej zawartości  $\text{SiO}_2$  (ok. 2,5%) otrzymany z niej klinkier dolomitowy charakteryzuje się dobrą jakością, a zwłaszcza dużą odpornością na hydratację. Korzystna struktura wyjściowego dolomitu powoduje bowiem, że powstające podczas obróbki termicznej ziarna krzemianów wapnia i magnezu są bardzo drobne i równomiernie rozmieszczone w klinkierze dolomitowym, co nie pogarsza jego jakości. Pozyskiwanie surowca do produkcji klinkieru dolomitowego wymagać jednak będzie selektywnej eksploatacji złoża Winna i omijania jego części zasobnych w kopalinę o strukturze gruboziarnistej.

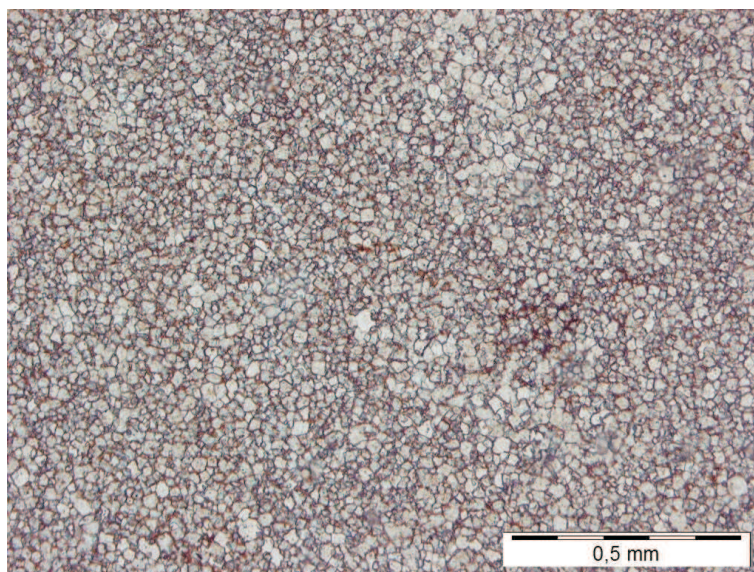
Dolomit z Jaźwicy jest mało atrakcyjny z punktu widzenia produkcji materiałów ogniotrwałych ze względu na niski udział  $\text{MgO}$  i podwyższoną zawartość  $\text{CaO}$  związaną z obecnością niepożądanego kalcytu. Zastosowanie zaś dolomitu z Laskowej dla celów przemysłu materiałów ogniotrwałych wiązałoby się z koniecznością selektywnego pozyskiwania surowca, który musiałby charakteryzować się zarówno niską zawartością  $\text{SiO}_2$ , jak i możliwie drobnym uziarnieniem. Niestety, wyniki badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy sugerują dużą zmienność tych parametrów w opisywanym złożu.

Autorzy wyrażają podziękowanie Pani dr inż. Krystynie Wodnickiej (AGH Kraków) za wykonanie oznaczeń gęstości i porowatości oraz Pani mgr inż. Barbarze Trybalskiej (AGH Kraków) za przeprowadzenie analizy SEM/EDS

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr N508 477638 (umowa AGH nr 18.18.160.915), finansowanego w latach 2010-2013 przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

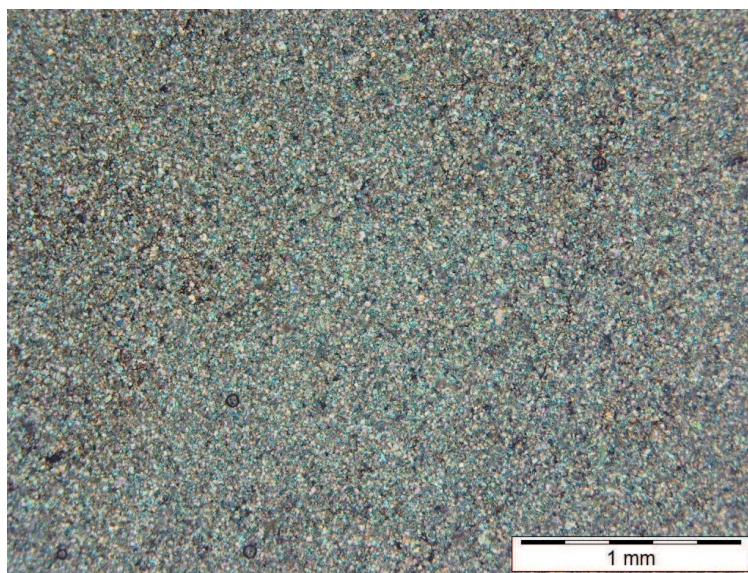
### *Literatura*

- Bąk i in. 2011 – Bąk B., Radwanek-Bąk B., Wyszomirski P., 2011 – Aktualny przegląd krajowych złóż dolomitów w aspekcie wykorzystania w przemyśle materiałów ogniotrwałych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 27, z. 1, s. 21–47.
- Chilingar i in. 1967 – Chilingar G.V., Bissell H.J., Fairbridge R.W., 1967 – Development in sedimentology. Carbonate rocks. Origin, occurrence and classification. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York.
- Kashaninia i in. 2011 – Kashaninia F., Sarpoolaky H., Naghizadeh R., Bagheri A.R., Zamanipour M., 2011 – Improving hydration resistance of magnesia-doloma refractories by iron oxide addition. *Iranian Journal of Material Science & Engineering* 8, 4, pp. 34–40.
- Niesyt i in. 2012 – Niesyt M., Szydłak T., Wyszomirski P., Wodnicka K., 2012 – Charakterystyka strukturalno-teksturalna wybranych dolomitów krajowych w aspekcie procesu ich dekarbonatyzacji. *Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN*, nr 83, s. 121–129.



Fot. 1. Dolomit dewoński z Winnej (próbka 1089). Brunatne wodorotlenki żelaza pomiędzy kryształami dolomitu. 1P

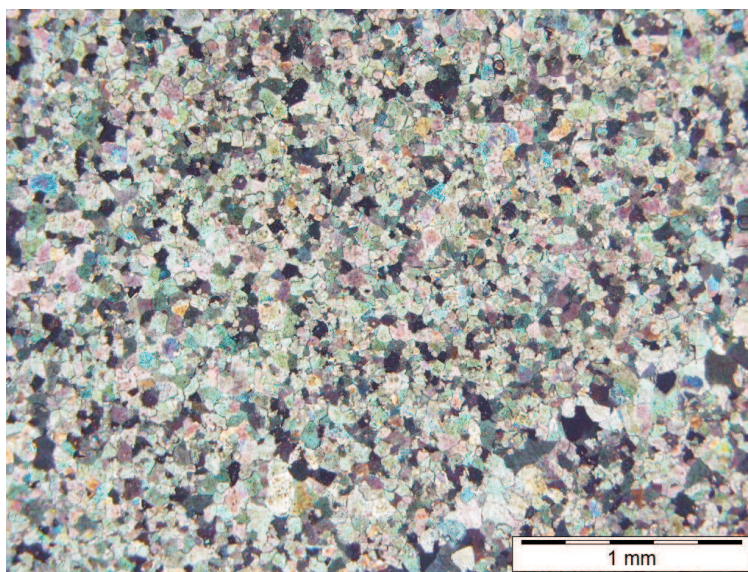
Phot. 1. Devonian dolostone from Winna (sample 1089). Brown iron hydroxides between dolomite crystals. 1P



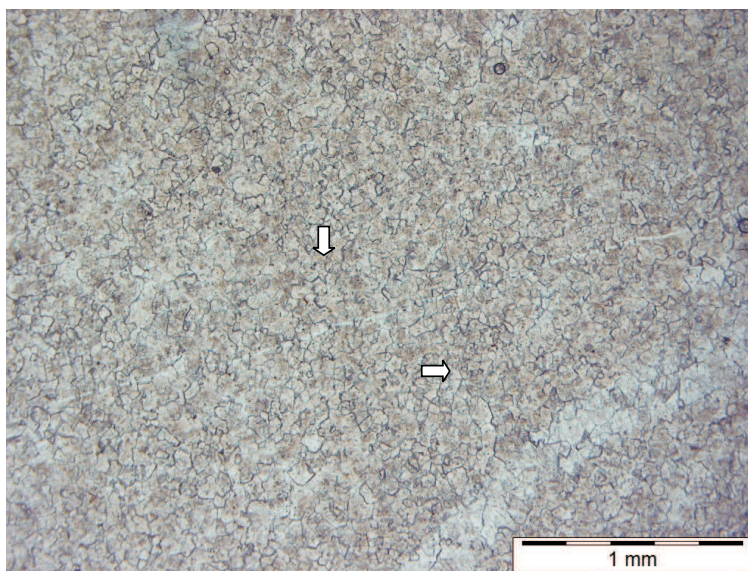
Fot. 2. Dolomit dewoński z Winnej (próbka 1090). Drobnziarnista struktura skały. 1P

Phot. 2. Devonian dolostone from Winna (sample 1090). Fine-grained structure of the rock. 1P

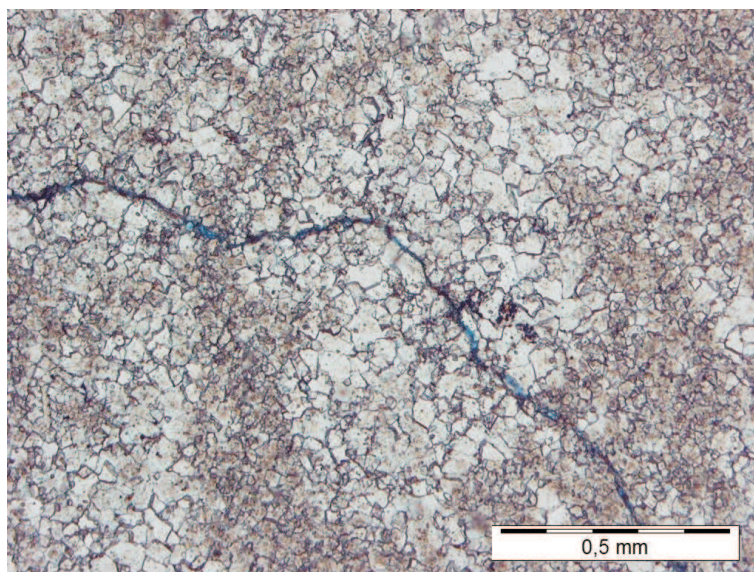




Fot. 3. Dolomit dewoński z Winnej (próbka 1195). Ksenomorficzne kryształy sparytowego dolomitu. PX  
Phot. 3. Devonian dolostone from Winna (sample 1195). Xenomorphic crystals of sparitic dolomite. PX

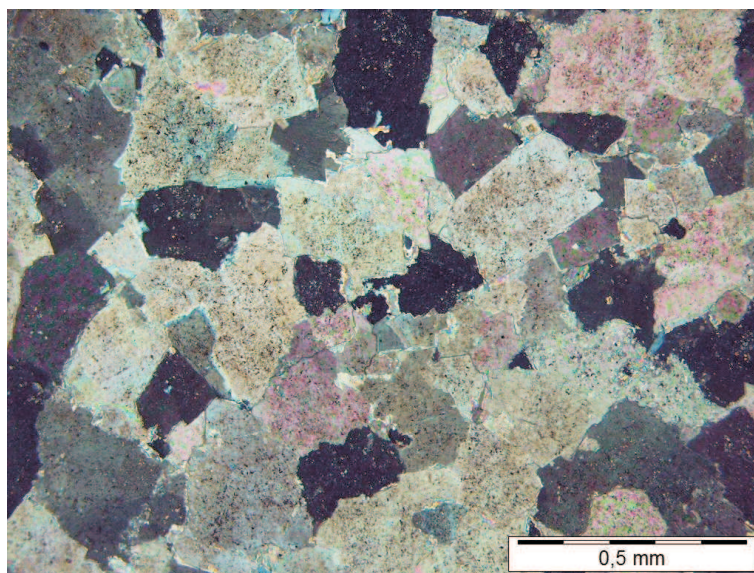


Fot. 4. Dolomit dewoński z Winnej (próbka 1195). Żyłki bezbarwnego dolomitu (strzałki). 1P  
Phot. 4. Devonian dolostone from Winna (sample 1195). Veins of colourless dolomite (arrows). 1P



Fot. 5. Dolomit dewoński z Jaźwicy (próbka 1084). Dwie generacje kryształów dolomitu przecięte częściowo zablźnioną szczeliną (niebieska barwa). Preparat nasycony niebiesko zabarwioną żywicą epoksydową. 1P

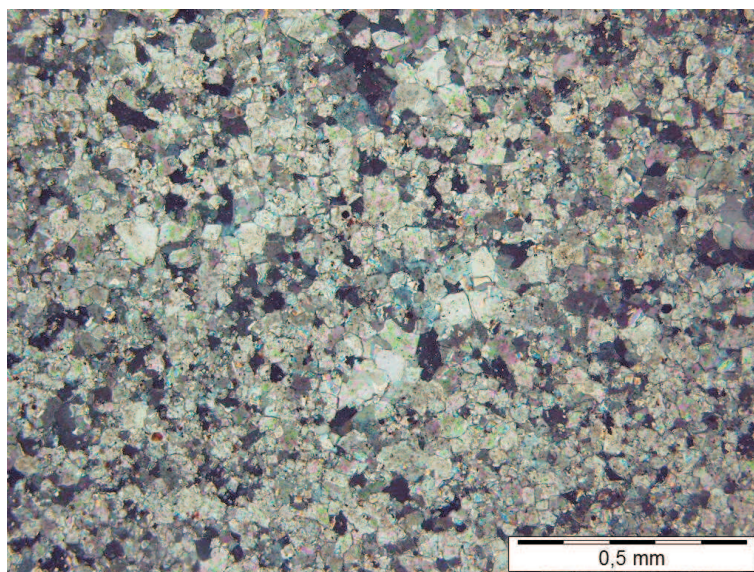
Phot. 5. Devonian dolostone from Jaźwica (sample 1084). Two generation of dolomite crystals which are cut by partly filled fracture (blue colour). The thin section saturated with a blue-coloured epoxy resin. 1P



Fot. 6. Dolomit dewoński z Laskowej (próbka 1092). Ksenomorficzne kryształy dolomitu tworzące strukturę mozaikową. PX

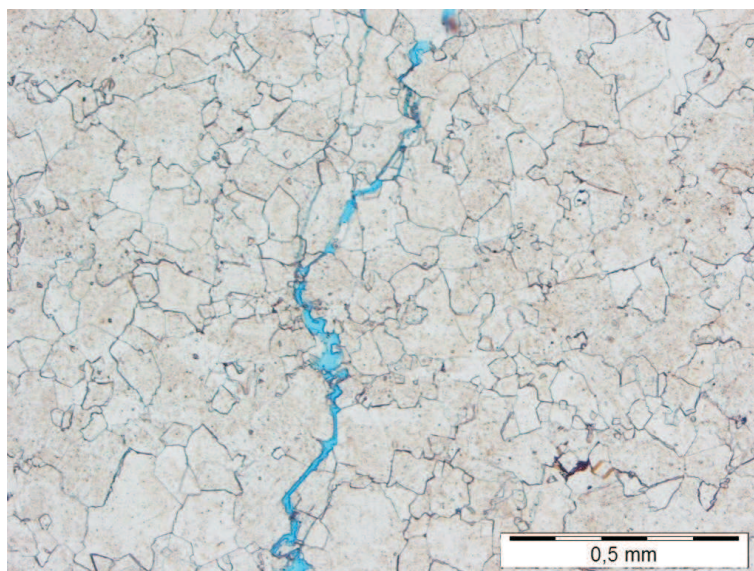
Phot. 6. Devonian dolostone from Laskowa (sample 1092). Xenomorphic dolomite crystals of mosaic structure. PX





Fot. 7. Dolomit dewoński z Laskowej (próbka 1093). Ściśle upakowane ksenomorficzne kryształy dolomitu. PX

Phot. 7. Devonian dolostone from Laskowa (sample 1093). Closely-packed xenomorphic crystals of dolomite. PX



Fot. 8. Dolomit dewoński z Laskowej (próbka 1094). Wąska szczelina (niebieska barwa) przecinająca skałę. Preparat nasycony niebiesko zabarwioną żywicą epoksydową. 1P

Phot. 8. Devonian dolostone from Laskowa (sample 1094). Narrow fracture (blue colour) cutting the rock. The thin section saturated with a blue-coloured epoxy resin. 1P