



Piotr WYSZOMIRSKI*, Czesław GOŁAWSKI**, Andrzej KIELSKI***, Krystyna WODNICKA****

Dolomit dewoński z Brudzowic i jego wstępna ocena jako surowca przemysłu materiałów ogniotrwałych

Streszczenie: W kamieniołomie w Brudzowicach k. Siewierza eksploatowany jest dolomit triasowy wykorzystywany przez firmę ArcelorMittal Refractories Sp. z o.o. do produkcji dolomitowych wyrobów ogniotrwałych. W poszukiwaniu surowca dolomitowego o dużej czystości chemicznej zbadano podstawowe właściwości fizyko-chemiczne i technologiczne dolomitu dewońskiego występującego również w tym złożu. Stwierdzono, że odznacza się on wyraźnie większą czystością chemiczną w porównaniu z dolomitem triasowym (większa zawartość MgO, mniejsza – SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3), dorównując najwyższej klasy surowcom stosowanym przez czołowych światowych producentów wyrobów ogniotrwałych. W związku z tym przeprowadzono w skali laboratoryjnej próby spiekalności tego dolomitu oraz – porównawczo – dolomitu triasowego z Brudzowic w gatunku DK i wysokiej jakości dolomitu hiszpańskiego ze złoża Bueras (Cantabria) stosowanego przez firmę Dolomitas del Norte S.A. Próby te wykonano w piecu laboratoryjnym w temperaturach 1400 i 1600°C modelując jedno- i dwustopniowy proces spiekania dolomitu na klinkier. Przeprowadzone badania wykazały, że dolomit dewoński z Brudzowic spieka się podobnie jak dolomit hiszpański, jakkolwiek gorzej w porównaniu z dolomitem triasowym z tego samego złoża ze względu na jego znacznie większą czystość chemiczną. Wprawdzie warunki eksploatacyjne dolomitu dewońskiego ze złoża Brudzowice są trudniejsze w porównaniu z dolomitem triasowym, to jednak lepsza jakość klinkieru przeznaczonego do produkcji dolomitowych wyrobów ogniotrwałych powinna zrekomensować ewentualne większe koszty wydobycia tego surowca. Badania w tym zakresie będą kontynuowane na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie oraz w firmie ArcelorMittal Refractories Sp. z o.o. Kraków.

Słowa kluczowe: dolomit triasowy, dolomit dewoński, Brudzowice, klinkier dolomitowy, materiały ogniotrwałe

Brudzowice Devonian dolomite and its preliminary evaluation as a raw material for the production of refractories

Abstract: The quarry in Brudzowice near Siewierz provides currently the Triassic dolomite used by ArcelorMittal Refractories Ltd. for the production of dolomite refractory materials. When searching for a dolomitic raw material

* Dr hab. inż. prof. nadzw. AGH, *** Prof. dr hab. inż., **** Dr inż., AGH, Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków; e-mail: pwysz@agh.edu.pl

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

with a high chemical purity, the authors analysed major physical, chemical and technological properties of the Devonian dolomite also occurring in this quarry. They established that the Devonian variety has distinctly higher chemical purity (higher content of MgO, and lower contents of SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3) than the Triassic one. These properties are close to those of the highest-class dolomitic materials used by leading world producers of refractories. Therefore, the authors carried out laboratory firing tests of this rock and – for comparison – of the Triassic dolomite of the DK quality from the Brudzowice deposit and the high-class Spanish dolomite from Bueras (Cantabria) deposit, utilized by Dolomitas del Norte S.A. The samples were fired at 1400 and 1600°C modelling the one- and two-stage process of dolomite firing into clinker. The results indicate that the clinker obtained from the Devonian dolomite from Brudzowice is comparable to that produced from Spanish dolomite, but it is inferior in comparison to that produced of the Triassic Brudzowice dolomite. Much higher chemical purity of the Devonian rocks is the reason of this difference. Admittedly the quarrying conditions of the Devonian dolomite from the Brudzowice deposit are more difficult than those of the Triassic variety, but better quality of obtained clinker that intended to be used in the production of refractories may offset possibly higher exploitation costs of the Devonian rock. Further investigations will be continued at the Faculty of Materials Engineering and Ceramics (AGH-UST, Kraków) and ArcelorMittal Refractories Ltd. (Kraków).

Key words: Triassic dolomite, Devonian dolomite, Brudzowice, doloma clinker, refractories

Wprowadzenie

Dolomitowe materiały ogniotrwałe wzbudzają coraz większe zainteresowanie ze względu na szereg cennych właściwości. Odznaczają się one między innymi najbardziej zasadowym charakterem chemicznym spośród tworzyw ogniotrwałych powszechnego użytku. Konsekwencją tego jest zazwyczaj znaczna odporność w wysokich temperaturach na korozyjne oddziaływanie substancji o zasadowym charakterze chemicznym, na przykład niektórych żużli metalurgicznych. Wykazują one jednocześnie odporność na oddziaływanie wielu substancji kwaśnych, tj. zawierających krzemionkę w swoim składzie, ponieważ produkty reakcji w postaci zasadowych krzemianów wapnia odznaczają się wysokimi temperaturami topienia.

Tworzywa dolomitowe znajdują szereg zastosowań w przemyśle. Obecnie główne kierunki ich stosowania są następujące:

- kadzie stalownicze różnego rodzaju,
- konwertory AOD (*Argon Oxygen Decarburization*) do wytapiania stali specjalnych,
- strefy spiekania pieców obrotowych do produkcji klinkieru w przemyśle cementowym.

W przypadku konwertorów AOD, w których stosowano na obmurza tworzywa typu magnezytowo-dolomitowego, stwierdzono, że zmniejszenie stosunku MgO/CaO powoduje wzrost odporności na działanie żużla, a zatem podwyższenie jego trwałości eksploatacyjnej (Lee, Um 2006). Podobne opinie o odporności materiałów dolomitowych charakteryzujących się dużą czystością chemiczną na działanie zasadowych żużli w kadziach stalowniczych podano w pracy Krishny i Panigrani'ego (2003).

Dolomitowe materiały ogniotrwałe wytwarzane są aktualnie jako:

- materiały o tzw. wiązaniu węglowym, otrzymywane poprzez częściowe skoksowanie spoiwa organicznego polimerowego,
- materiały o wiązaniu ceramicznym, otrzymywane na drodze wysokotemperaturowego spiekania klinkieru dolomitowego.

Większe znaczenie ma obecnie pierwszy rodzaj wyrobów, ponieważ zawarty w tych materiałach dolomitowych węgiel chroni je przez dłuższy czas przed oddziaływaniem tlenków żelaza, które prowadzi do powstania łatwotopliwych żelazianów i glinożelazianów

wapnia. W związku z tym szybkość korozji omawianych materiałów ogniotrwałych przez żelaziste stopy jest zależna od szybkości utleniania się zawartego w nich węgla. Jak wiadomo, materiały dolomitowe znacznie ustępują magnezytowym (magnezjowym) pod względem odporności na działanie tlenków żelaza. Kompozycje tworzywa dolomitowego z węglem zmniejszają te niekorzystne różnice.

W przypadku wszystkich rodzajów tworzyw dolomitowych podstawowym surowcem do ich produkcji jest zwarty klinkier dolomitowy, otrzymywany w wyniku termicznego rozkładu dolomitu, a następnie wysokotemperaturowego spiekania tego półproduktu. Zasoby skał dolomitowych w przyrodzie są znaczne, bowiem stanowią około 10% wszystkich skał węglanowych. Są one zdecydowanie większe w porównaniu ze skałami magnezytowymi, których zasoby ocenia się na około 1% (Krishna, Panigrani 2003). W konsekwencji ceny surowców dolomitowych są na ogół znacznie niższe w porównaniu z magnezytowymi. Jednakże kopaliny dolomitowe z nielicznych tylko złóż mogą być wykorzystywane do produkcji dolomitowych materiałów ogniotrwałych wysokiej jakości. Podstawowe wymagania stawiane takim dolomitom są następujące:

- odpowiedni skład chemiczny, tj. możliwie duża zawartość MgO i CaO i mała zawartość SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 ;
- odpowiednia mikrostruktura charakteryzująca się stosunkowo małymi wymiarami kryształów fazy węglanowej, gradacyjnymi przejściami pomiędzy obszarami drobniej i grubiej krystalicznymi oraz nieznacznymi wymiarami ewentualnych skupień domieszek akcesorycznych;
- optymalna tekstura odznaczająca się małą objętością porów o charakterze otwartym i zamkniętym oraz pęknięć;
- duża jednorodność składu chemicznego, mikrostruktury i tekstury.

Krajowe zasoby złóż kopalin dolomitowych spełniających powyższe wymagania są stosunkowo niewielkie. Analiza przedstawiona m.in. w pracy Bąka, Radwanek-Bąk i Wyszomirskiego (2011) wykazała, że w Polsce występują głównie złoża dolomitów średniej i pośledniej jakości z punktu widzenia wymagań przemysłu materiałów ogniotrwałych.

Pierwszym etapem procesu produkcji dolomitowych wyrobów ogniotrwałych jest wytworzenie zwanego, małoporowatego klinkieru dolomitowego. Otrzymuje się go na drodze wysokotemperaturowego spiekania dolomitu surowego. Duża zawartość tekstury klinkieru jest niezbędna zarówno ze względu na wymaganą możliwie największą odporność na hydratację, jak również odporność korozyjną wyrobów dolomitowych. Duża skłonność do hydratacji pod wpływem wilgoci atmosferycznej – wynikająca głównie z obecności wolnego CaO – jest podstawową wadą wyrobów dolomitowych, utrudniającą m.in. ich dłuższe magazynowanie. Dobre spieczenie klinkieru, a zatem uzyskanie zwartej tekstury pozwala na zwiększenie odporności na hydratację. Dlatego podstawowym problemem w procesie produkcji klinkieru dolomitowego jest właściwe jego spieczenie przy możliwie najmniejszej zawartości domieszek ułatwiających spiekanie, takich jak np. tlenki żelaza (Wagner, Dittrich, Hartenstein 2007).

Stosowane są dwie podstawowe metody produkcji klinkieru dolomitowego. Pierwsza, określana jako metoda jednostopniowa, polega na spiekaniu dolomitu surowego w postaci bryłek w piecach szybowych lub obrotowych w wysokich temperaturach dochodzących do $2000^{\circ}C$. Druga metoda – określana jako dwustopniowa – polega na wstępnej dekarbonatyzacji dolomitu, następnie jego zmieleniu i sprasowaniu w formie brykietów oraz ich

spiekaniu. Przeprowadzone dotąd badania (Goławski i in. 2011) wykazały, że w przypadku dolomitów triasowych ze złóż Brudzowice i Ząbkowice Będzińskie, odznaczających się dużą i zmienną porowatością, jak również wyraźnie podwyższoną i zmienną zawartością tlenków żelaza, zastosowanie metody dwustopniowej daje znacznie lepsze wyniki w porównaniu z metodą jednostopniową.

W świetle wymagań stawianych wysokiej jakości surowcom dolomitowym stosowanym na świecie dolomity triasowe ze złóż Brudzowice i Ząbkowice Będzińskie charakteryzują się zbyt dużą zawartością niepożądanych domieszek. Dotyczy to zwłaszcza zawartości krzemionki i tlenków żelaza. Badania przeprowadzone ostatnio przez firmę ArcelorMittal Refractories wykazały jednoznacznie, że wyroby dolomitowe o małej zawartości domieszek pracowały w kadziach stalowniczych lepiej w porównaniu z konwencjonalnymi (Sprawozdanie... 2010). Poszukując surowców dolomitowych o dużej czystości postanowiono zbadać właściwości dolomitu dewońskiego zalegającego w dolnej części złoża Brudzowice. Celem niniejszej pracy było więc określenie przydatności dolomitu dewońskiego z tego złoża do produkcji klinkieru dolomitowego wysokiej jakości oraz wskazanie metody jego przeróbki na klinkier.

1. Metody i zakres badań

Do badań wykorzystano próbki dolomitu dewońskiego pobrane ze złoża Brudzowice oraz dolomitu triasowego w gatunku DK (także z tego złoża) używanego aktualnie przez firmę ArcelorMittal Refractories sp. z o.o. do produkcji wyrobów dolomitowych o wiązaniu węglowym. Powyższe odmiany różnią się w istotny sposób zabarwieniem, a mianowicie dolomit triasowy ma barwę żółtawą, natomiast dewoński – szarą. Dla porównania wykorzystano wysokiej czystości dolomit ze złoża Bueras (Cantabria) stosowany do produkcji klinkieru metodą dwustopniową przez firmę Dolomitas del Norte S.A. (Hiszpania). Dolomit hiszpański charakteryzuje się barwą jasnożółtą z widocznymi niejednorodnościami.

Po zbadaniu podstawowych właściwości powyższych dolomitów modelowano proces ich spiekania metodą dwu- i jednostopniową. W przypadku metody dwustopniowej bryłki dolomitów poddawano dekarbonatyzacji w piecu elektrycznym w temperaturze 1000°C przez dwie godziny. Następnie bryłki te rozdrobniono i na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem 20 MPa formowano próbki w kształcie walców o średnicy i wysokości wynoszącej około 50 mm. Próbki te zostały następnie wypalone w atmosferze powietrza w piecu elektrycznym superkanthalowym w 1400° i 1600°C z wygrzewaniem przez dwie godziny w każdej z tych temperatur. Proces jednostopniowy modelowano przez jednokrotne wypalanie bryłek surowych dolomitów o objętości zbliżonej do objętości walców użytych w metodzie dwustopniowej, w tych samych warunkach, jakie przyjęto w pierwszym doświadczeniu.

Na próbkach dolomitów surowych, jak również zdekarbonatyzowanych i wypalonych, przeprowadzono badania:

- składu chemicznego metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej XRF stosując spektrometr ARL ADVANT'XP, w laboratorium firmy Ferrocarbo w Krakowie;
- porowatości całkowitej, otwartej, zamkniętej, gęstości i gęstości pozornej za pomocą analizatora gęstości GEO-PYC 1360 i piknometru helowego ACCU-PYC 1330 w laboratoriach AGH;

- powierzchni właściwej metodą BET za pomocą wielofunkcyjnej automatycznej aparatury ASAP 2010 w laboratoriach AGH;
- odporności na hydratację poprzez makroskopową obserwację próbek przechowywanych w atmosferze powietrza w pomieszczeniu zamkniętym w zakresie temperatur 18–25°C i wilgotności względnej w przedziale 55–80%. Odporność na hydratację określano arbitralnie jako liczbę dni, po upływie których zaobserwowano wyraźne przejawy zniszczenia próbek;
- porowatości otwartej i gęstości pozornej zgodnie z normą PN-EN 993-1:1998 w laboratorium firmy Ferrocabo.

Ponadto wykonano badania kontrolne składu chemicznego dolomitów ze złoża Brudzowice w Activation Laboratories Ltd. (Kanada).

2. Wyniki badań

Wyniki badań składu chemicznego dolomitów surowych ze złoża Brudzowice oraz dolomitu hiszpańskiego ze złoża Bueras podano w tabeli 1. W tabeli tej zamieszczono

TABELA 1. Skład chemiczny dolomitu surowego dewońskiego i triasowego z Brudzowic (próbki z różnych dostaw) w porównaniu z dolomitem surowym Bueras (Hiszpania) i wyprodukowanym z niego klinkierem

TABLE 1. Chemical composition of the Devonian and Triassic Brudzowice raw dolomite (samples from various deliveries) compared to that of the Bueras (Spain) raw dolomite and to the clinker obtained from the latter one

Składnik	Dolomit surowy								Klinkier Bueras
	Brudzowice dewoński			Brudzowice triasowy			Bueras (Hiszpania)		
	F	F	C	F	F	C	F	F	
SiO ₂	<0,01	<0,01	0,15	1,94	0,21	0,18	0,31	<0,01	0,21
Al ₂ O ₃	<0,01	0,06	0,07	0,80	0,24	0,07	0,27	0,05	0,17
Fe ₂ O ₃	0,27	0,25	0,28	1,13	1,11	1,06	0,10	0,29	0,35
Cr ₂ O ₃	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
TiO ₂	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
CaO	31,29	30,70	30,70	30,79	30,80	30,59	31,33	30,93	62,70
MgO	21,19	21,10	20,95	19,83	20,20	20,02	21,51	21,57	36,60
MnO	0,10	0,05	0,04	0,10	0,15	0,12	0,01	0,01	0,02
K ₂ O	<0,01	<0,01	0,01	0,09	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na ₂ O	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
P ₂ O ₅	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	<0,01
SO ₃	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Strata prażenia	47,15	47,37	46,00	45,22	46,85	46,40	46,36	47,11	0,70

F – analiza wykonana w laboratorium Ferrocabo (Kraków – Nowa Huta); C – analiza wykonana w Activation Laboratories Ltd. (Kanada)

ponadto wyniki oznaczenia składu chemicznego klinkieru dolomitowego produkowanego na skalę przemysłową z dolomitu Bueras.

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 1, dolomit dewoński ze złoża Brudzowice wykazuje znacznie mniejszą zawartość niekorzystnych domieszek, takich jak SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 , w porównaniu z dolomitem triasowym z tego złoża, dorównując pod tym względem wysokiej jakości dolomitowi hiszpańskiemu ze złoża Bueras.

Gęstość i porowatość powyższych dolomitów w stanie surowym oraz klinkieru dolomitowego hiszpańskiego podano w tabeli 2.

TABELA 2. Gęstość i porowatość dolomitów z Brudzowic oraz dolomitu Bueras (Hiszpania) i wyprodukowanego z niego klinkieru

TABLE 2. Density and porosity of the Brudzowice and Bueras (Spain) dolomites and the clinker produced from the latter one

Próbka	Gęstość helowa [g/cm ³]	Gęstość rzeczywista [g/cm ³]	Gęstość pozorna [g/cm ³]	Objętość porów [cm ³ /g]	Porowatość	
					całkowita [%]	zamknięta [%]
Dolomit dewoński Brudzowice	2,8295 ± 0,0014	2,9320 ± 0,0032	2,7310 ± 0,0078	0,0250	6,9	3,5
			2,7894 ± 0,0028	0,0174	4,9	
			2,7401 ± 0,0072	0,0238	6,5	
Dolomit triasowy Brudzowice	2,8662 ± 0,0017	2,8960 ± 0,0015	2,5264 ± 0,0043	0,0505	12,7	1,0
			2,7982 ± 0,0089	0,0120	3,4	
			2,7652 ± 0,0089	0,0163	4,5	
			2,6837 ± 0,0091	0,0273	7,3	
Dolomit Bueras	2,8616 ± 0,0014	2,8844 ± 0,0015	2,7043 ± 0,0034	0,0230	6,2	0,8
			2,6623 ± 0,0056	0,0289	7,7	
			2,7060 ± 0,0101	0,0228	6,2	
Klinkier dolomitowy Bueras	3,2410 ± 0,0022	3,3881 ± 0,0032	3,2048 ± 0,0097	0,0168	5,4	4,3
			3,1881 ± 0,0121	0,0185	5,9	
			3,1514 ± 0,0118	0,0221	6,9	

Jak wynika z powyższych danych, dolomit dewoński z Brudzowic nie różni się w sposób istotny od hiszpańskiego, charakteryzuje się jednak większą porowatością zamkniętą. Podwyższonej porowatości zamkniętej nie wykazuje dolomit triasowy z tego złoża. W związku z tym, w laboratorium firmy Ferrocabo, wykonano pomiary gęstości pozornej i porowatości otwartej posługując się konwencjonalnymi metodami ich oznaczania według PN/EN. Wyniki tych oznaczeń przedstawiono w tabeli 3.

Jak wynika z danych zamieszczonych w powyższej tabeli, porowatość otwarta dolomitu triasowego z Brudzowic jest wyraźnie większa i bardziej zróżnicowana niż dolomitu dewońskiego.

Dolomity: dewoński i triasowy ze złoża Brudzowice oraz hiszpański ze złoża Bueras poddano dekarbonatyzacji przez dwugodzinne ogrzewanie w piecu elektrycznym w atmosferze powietrza w temperaturze 1000°C. Wyniki oznaczeń gęstości, porowatości i powierzchni właściwej po dekarbonatyzacji podano w tabeli 4.

TABELA 3. Porowatość otwarta i gęstość pozorną dolomitu dewońskiego i triasowego z Brudzowice według PN-EN 993-1: 1998

TABLE 3. Open porosity and apparent density of the Devonian and Triassic dolomites from Brudzowice according to PN-EN 993-1:1998

Parametr	Próbka				
	1	2	3	4	wartość średnia
Dolomit surowy dewoński					
Porowatość otwarta [%]	0,63	2,13	1,88	0,92	1,39
Gęstość pozorną [g/cm ³]	2,756	2,725	2,723	2,736	2,735
Dolomit surowy triasowy DK					
Porowatość otwarta [%]	6,50	10,84	1,73	3,87	5,73
Gęstość pozorną [g/cm ³]	2,622	2,475	2,675	2,609	2,595

TABELA 4. Gęstość, porowatość i powierzchnia właściwa dolomitów po ich dekarbonatyzacji w 1000°C

TABLE 4. Density, porosity and specific surface of dolomites after their decarbonisation at 1000°C

Pochodzenie wyjściowej próbki	Gęstość helowa [g/cm ³]	Gęstość pozorną [g/cm ³]	Objętość porów [cm ³ /g]	Porowatość całkowita [%]	Powierzchnia właściwa S _{BET} [m ² /g]	Objętość mezoporów [cm ³ /g]
Bueras (Hiszpania)	3,4049 ± 0,0045	1,3411 ± 0,0043	0,4519	60,6	4,4	0,01
		1,3373 ± 0,0057	0,4540	60,7		
		1,3372 ± 0,0053	0,4541	60,7		
Brudzowice (dolomit dewoński)	3,3825 ± 0,0055	1,4174 ± 0,0039	0,4098	58,1	5,8	0,01
		1,4137 ± 0,0081	0,4116	58,2		
		1,4143 ± 0,0041	0,4113	58,2		
Brudzowice (dolomit triasowy)	3,4253 ± 0,0054	1,2166 ± 0,0088	0,5299	64,5	3,3	0,005
		1,2338 ± 0,0026	0,5185	64,0		
		1,2422 ± 0,0047	0,5130	63,7		

Dolomity po dekarbonatyzacji w wyżej podanych warunkach charakteryzują się bardzo dużą porowatością całkowitą, małą gęstością pozorną i dość znaczną powierzchnią właściwą. Świadczy to o ich reaktywności i podatności na spiekanie. Nie obserwuje się istotnych różnic pomiędzy produktami obróbki termicznej dolomitów ze złoża Brudzowice i dolomitu hiszpańskiego.

Próbki dolomitów w formie bryłek spiekano w atmosferze powietrza w piecu elektrycznym z elementami grzejnymi superkanthalowymi w temperaturach 1400 i 1600°C. Próbki układano na podłożu z gruboziarnistego, topionego peryklazu w celu ograniczenia ich oddziaływania z ogniotrwałą wykładziną pieca superkanthalowego. Maksymalną temperaturę utrzymywano przez dwie godziny. Wartości gęstości pozornej, zmierzone po ostudzeniu próbek, zestawiono w tabeli 5. Proces spiekania powtarzano trzykrotnie, przy

TABELA 5. Gęstość pozorna próbek dolomitów po ich wypaleniu metodą jednostopniową w 1400 i 1600°C [g/cm³]

TABLE 5. Apparent porosity of dolomite samples after firing at 1400 and 1600°C in one-stage process [g/cm³]

Temperatura prażenia	Dolomit		
	Brudzowice		Bueras (Hiszpania)
	Triasowy	Dewoński	
1400°C			
eksperyment 1	3,1959	1,6350	2,2551
eksperyment 2	2,5441	2,3546	–
eksperyment 3	2,3519	1,5636	1,6986
średnio:	2,6973	1,8511	1,9769
1600°C			
eksperyment 1	2,1708	1,5542	2,4037
eksperyment 2	3,5914	2,4883	–
eksperyment 3	2,7681	1,8562	2,9084
średnio:	2,8434	1,9662	2,6561

czym do przeprowadzonych eksperymentów przeznaczono próbki pochodzące z różnych dostaw.

Zwraca uwagę bardzo duże zróżnicowanie wartości gęstości pozornych, a zatem stopnia spieczenia, w przypadku wypalania dolomitu w formie bryłek w procesie modelującym jednostopniową metodę spiekania klinkieru. Jest to dobrze widoczne zwłaszcza w przypadku wyników szczegółowych, które przedstawiono w tabeli 6.

Prawdopodobnym uzasadnieniem zróżnicowania wartości gęstości pozornej może być duża zmienność teksturalna i mikrostrukturalna oraz niejednorodne rozmieszczenie domieszek ułatwiających lub utrudniających spiekanie zdekarbonatyzowanego dolomitu.

TABELA 6. Gęstość pozorna kawałkowych próbek dolomitu z Brudzowic po ich wypaleniu metodą jednostopniową w 1400 i 1600°C [g/cm³]

TABLE 6. Apparent porosity of lump samples of Brudzowice dolomite after firing at 1400 and 1600°C in one-stage process [g/cm³]

Klinkier otrzymany z dolomitu	1400°C/2h	1600°C/2h
Brudzowice; dewoński	2,5152 ± 0,0110	2,3301 ± 0,0031
	2,2514 ± 0,0064	2,4488 ± 0,0053
	2,2972 ± 0,0100	2,6861 ± 0,0078
	śr. 2,3546 ± 0,1410	śr. 2,4883 ± 0,1826
Brudzowice; triasowy	2,5931 ± 0,0044	3,3497 ± 0,0098
	2,7194 ± 0,0049	3,8409 ± 0,0085
	2,3199 ± 0,0036	3,5835 ± 0,0086
	śr. 2,5441 ± 0,2042	śr. 3,5914 ± 0,2457

Zwraca uwagę wysoka wartość tej gęstości w przypadku dolomitu triasowego z Brudzowic po jego wypaleniu w temperaturze 1600°C przez 2 godziny. Wynosi ona średnio 3,5914 g/cm³ i jest większa od gęstości produktów termicznego rozkładu dolomitu, tj. wapna CaO (3,30 g/cm³) i peryklazu MgO (3,56 g/cm³) (Manecki 2004). Wiąże się to zapewne z żelazistym charakterem dolomitu triasowego, kosztem którego w procesie prażenia może tworzyć się roztwór stały (Mg,Fe²⁺)O. Gęstość tego roztworu jest wyraźnie większa w porównaniu z gęstością czystego peryklazu i – w zależności od udziału w nim żelaza – dochodzi nawet do gęstości czystego wüstytu FeO (5,74 g/cm³).

Badania spiekalności modelujące dwustopniową metodę produkcji klinkieru przeprowadzono na próbkach w kształcie walców o średnicy i wysokości wynoszącej około 50 mm, które uzyskano po rozdrobnieniu i sprasowaniu pod ciśnieniem 20 MPa produktów dekarbonatyzacji dolomitów. Próbki te wypalono w temperaturach 1400°i 1600°C w identycznych warunkach, jak próbki dolomitów w postaci bryłek. Wyniki pomiarów gęstości pozornej zestawiono w tabeli 7.

TABELA 7. Gęstość pozorna próbek w kształcie walców uformowanych ze zdekarbonatyzowanych dolomitów po wypaleniu w 1400 i 1600°C [g/cm³]

TABLE7. Apparent density of cylindrical samples moulded from decarbonatized dolomites after firing at 1400 and 1600°C [g/cm³]

Klinkier otrzymany z dolomitu	1400°C	1600°C
Brudzowice; dewoński	1,8435 ± 0,0075	2,5033 ± 0,0057
	1,9808 ± 0,0089	2,4133 ± 0,0067
	1,9080 ± 0,0053	2,5215 ± 0,0048
	śr. 1,9107 ± 0,0687	śr. 2,4794 ± 0,0579
Brudzowice; triasowy	2,8502 ± 0,0105	3,1600 ± 0,0077
	2,7795 ± 0,0075	3,1888 ± 0,0062
	2,7721 ± 0,0187	3,1615 ± 0,0111
	śr. 2,8006 ± 0,0431	śr. 3,1700 ± 0,0162

Przedstawione w powyższej tabeli wyniki oznaczeń gęstości pozornej są znacznie bardziej jednorodne w porównaniu z uzyskanymi w badaniach kawałkowych próbek dolomitu. Świadczą o tym też wartości odchylenia standardowego, które są zdecydowanie mniejsze w przypadku metody dwustopniowej w porównaniu z jednostopniową. Próbki w kształcie walców uległy spieczeniu w sposób znacznie bardziej jednorodny niż próbki kawałkowe, co ilustrują wyniki przedstawione w tabeli 7.

Dla lepszej charakterystyki przeprowadzonego procesu obliczono też porowatość próbek w kształcie walców. Wyniki te zestawiono w tabeli 8. Do wykonania tych obliczeń przyjęto wartości gęstości helowej próbek w kształcie bryłek po ich wypaleniu w zadanych temperaturach, tj. w 1400 i 1600°C (tab. 9).

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabelach 7 i 8, dolomity wypalone w formie walców w sposób modelujący metodę dwustopniową, spiekają się znacznie lepiej w porównaniu z tymi samymi dolomitami poddanymi obróbce termicznej w formie bryłek w sposób modelujący metodę jednostopniową. Widać też wyraźnie, że dolomit dewoński ze złoża Brudzowice spieka się podobnie jak dolomit hiszpański ze złoża Bueras. Warto też zwrócić

TABELA 8. Obliczona porowatość próbek w kształcie walców po wypaleniu w 1400 i 1600°C [%]

TABLE 8. Calculated porosity of cylindrical samples after firing at 1400 and 1600°C [%]

Temperatura wypalania	Dolomit wypalony		
	Brudzowice		Bueras (Hiszpania)
	Triasowy	Dewoński	
1400°C	21,0	44,5	50,8
1600°C	7,0	27,9	29,3

TABELA 9. Gęstość helowa próbek dolomitu w formie bryłek wypalonych w 1400 i 1600°C [g/cm³]TABLE 9. Helium pycnometer density of lump samples of dolomites after firing at 1400 and 1600°C [g/cm³]

Temperatura wypalania	Dolomit wypalony		
	Brudzowice		Bueras (Hiszpania)
	Triasowy	Dewoński	
1400°C	3,4570	3,4450	3,4494
1600°C	3,4101	3,4406	3,3212

uwagę na fakt, że porowatość klinkieru hiszpańskiego otrzymanego metodą dwustopniową w warunkach przemysłowych (ok. 6%; tab. 2) jest znacznie mniejsza w porównaniu z porowatością po wypaleniu otrzymaną w warunkach laboratoryjnych (ok. 30%). Zapewne temperatura wypalania wynosząca 1600°C w przeprowadzonych badaniach jest zbyt niska dla optymalnego spieczenia dolomitu.

3. Dyskusja wyników badań i podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że dolomit dewoński ze złoża Brudzowice pod względem czystości chemicznej nie ustępuje wysokiej jakości dolomitowi hiszpańskiemu ze złoża Bueras. Przede wszystkim odznacza się on bardzo małą zawartością najbardziej szkodliwych domieszek, tj. SiO₂ i Al₂O₃. Niewielkiej zawartości tlenków żelaza nie należy natomiast traktować jako wybitnie niepożądaney z uwagi na rolę tych tlenków w procesie spiekania. Pod względem czystości chemicznej dolomit dewoński występujący w dolnej części złoża Brudzowice znacznie przewyższa dolomit triasowy w gatunku konwertorowym DK, jak i hutniczym DWH z tego złoża. Ponadto porowatość surowego dolomitu dewońskiego jest nieco niższa i mniej zróżnicowana w porównaniu z dolomitami triasowymi. Korzystną okolicznością jest też szara na ogół barwa dolomitu dewońskiego, w porównaniu do żółtawej barwy dolomitów triasowych. Ułatwia to selektywną eksploatację kopaliny i utrudnia ewentualne pomyłki przy wysyłce urobku do odbiorców.

Korzystną okolicznością jest fakt, że wysokiej jakości dolomit został stwierdzony w kopalni, z którą firma ArcelorMittal Refractories współpracuje od wielu lat, pozyskując

z niej dolomit triasowy w gatunkach DK i DWH. Wprawdzie warunki eksploatacji dolomitu dewońskiego są trudniejsze (m.in. ze względu na konieczność odwadniania głębszych partii złoża), to jednak lepsza jakość tej kopaliny powinna zrekompensować ewentualne wyższe koszty pozyskiwania surowca.

Podstawowym problemem przy wytwarzaniu niskoporowatego, zwartego klinkieru dolomitowego z surowca o bardzo małej zawartości domieszek jest zapewnienie dobrego spieczenia surowca. Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku spiekania dolomitu w formie bryłek w procesie spiekania modelującym metodę jednostopniową, uzyskuje się małą gęstość pozorną, a tym samym wysoką porowatość produktu po ogrzewaniu w temperaturach 1400 i 1600°C. Zwraca też uwagę stosunkowo duże zróżnicowanie stopnia spieczenia poszczególnych bryłek surowca. Wypalanie bryłek powtarzano kilkakrotnie i za każdym razem uzyskiwano znaczne różnice wyników. Należy sądzić, że za ten stan rzeczy odpowiedzialne jest zróżnicowanie tekstury, mikrostruktury i sposobu rozmieszczenia domieszek w dolomicie surowym. W surowcu tym występują bowiem pory otwarte i zamknięte o zmiennej wielkości i kształcie, makro- i mikropęknięcia oraz obszary o zróżnicowanych wymiarach kryształów i skupieniach rozmaitych domieszek. W związku z powyższym do spiekania metodą jednostopniową nadaje się głównie jednorodny chemicznie, drobnokrystaliczny i niskoporowaty surowiec dolomitowy. Niemniej jednak w toku przeprowadzonych badań okazało się, że najbardziej istotny wpływ na wyniki spiekania miał skład chemiczny oraz temperatura. Najlepiej spiekał się dolomit triasowy z Brudzowic, a dolomit dewoński z Brudzowic – porównywalnie z dolomitem hiszpańskim ze złoża Bueras.

Znacznie lepsze wyniki uzyskano w przypadku spiekania dolomitów w formie walców w procesie modelującym metodę dwustopniową. Dotyczy to zarówno większej gęstości pozornej po wypaleniu, jak również mniejszego rozrzutu wyników pomiarów. Należy sądzić, że wyrównanie uziarnienia i składu chemicznego w czasie rozdrabniania zdekarbonatyzowanych półproduktów oraz wyrównanie jego zagęszczenia w czasie prasowania walców prowadzi do poprawy stopnia spieczenia. Warto podkreślić, że również w przypadku spiekania próbek o kształcie walców zaznaczył się wpływ składu chemicznego. Najlepiej mianowicie spiekał się dekarbonat otrzymany z dolomitu triasowego, który zawierał głównie domieszki żelaziste, natomiast trudniej, ale porównywalnie ze sobą, produkty rozkładu termicznego dolomitu dewońskiego i hiszpańskiego.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że wyniki uzyskane dla dolomitu hiszpańskiego w warunkach laboratoryjnych są wyraźnie gorsze w porównaniu z hiszpańskim klinkierem dolomitowym pochodzącym z przemysłowej produkcji firmy Dolomitas del Norte S.A. Zapewne niezbędne jest przeprowadzenie spiekania w temperaturze wyższej aniżeli 1600°C oraz optymalizacja procesu w celu uzyskania klinkieru wysokiej jakości.

Podsumowując należy stwierdzić, że dolomit dewoński ze złoża Brudzowice odznacza się wysoką czystością chemiczną, zbliżoną do dolomitu pochodzącego ze złoża Bueras. Surowiec ten spieka się podobnie jak hiszpański i po optymalizacji procesu produkcji klinkieru dolomitowego metodą dwustopniową należy oczekiwać otrzymania produktu o podobnych właściwościach. Optymalizacja procesu przeróbki dolomitu dewońskiego ze złoża Brudzowice na klinkier będzie przedmiotem dalszych badań prowadzonych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej oraz w firmie ArcelorMittal Refractories sp. z o.o. w Krakowie.

Praca została częściowo wykonana w ramach projektu badawczego nr N508 477638 (umowa AGH nr 18.18.160.915) finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura

- Bąk B., Radwanek-Bąk B., Wyszomirski P., 2011 – Aktualny przegląd krajowych złóż dolomitów w aspekcie wykorzystania w przemyśle materiałów ogniotrwałych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi/Mineral Resources Management* 27, z. 1, 21–47.
- Goławski C., Kielski A., Pietrzykowska M., Wodnicka K., 2011 – Przydatność dolomitu z Ząbkowic do produkcji materiałów ogniotrwałych. *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials* 63, nr 1 (w druku).
- Krishna N.V.S., Panigrani P., 2003 – Mechanism of wear of dolomite refractories in steel ladle. *Conference Materials “Unitecr Congress”*, 491–494.
- Lee Kang-Yong, Um Chang-Jong, 2006 – Characteristics and improvement of dolomite refractories. *Conference Materials “49 Internationales Feuerfest-Kolloquium” Aachen*, 102–106.
- Maneck A., 2004 – *Encyklopedia minerałów*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH. KU 0127. Kraków.
- Wagner V., Dittrich H., Hartenstein J., 2007 – Dolomite – a refractory material for the global steel and cement industry. *The Refractories Engineer* 15(3), 14–16.
- Sprawozdanie niepublikowane z prac badawczych firmy ArcelorMittal Refractories. Kraków 2010.
- PN-EN 993-1:1998 Materiały ogniotrwałe. Metody badań zwartych formowanych wyrobów ogniotrwałych. Oznaczanie gęstości pozornej, porowatości otwartej i całkowitej.