

DOLOMITY TO TAKŻE SUROWIEC DO WYTWARZANIA MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH

Piotr Wyszomirski

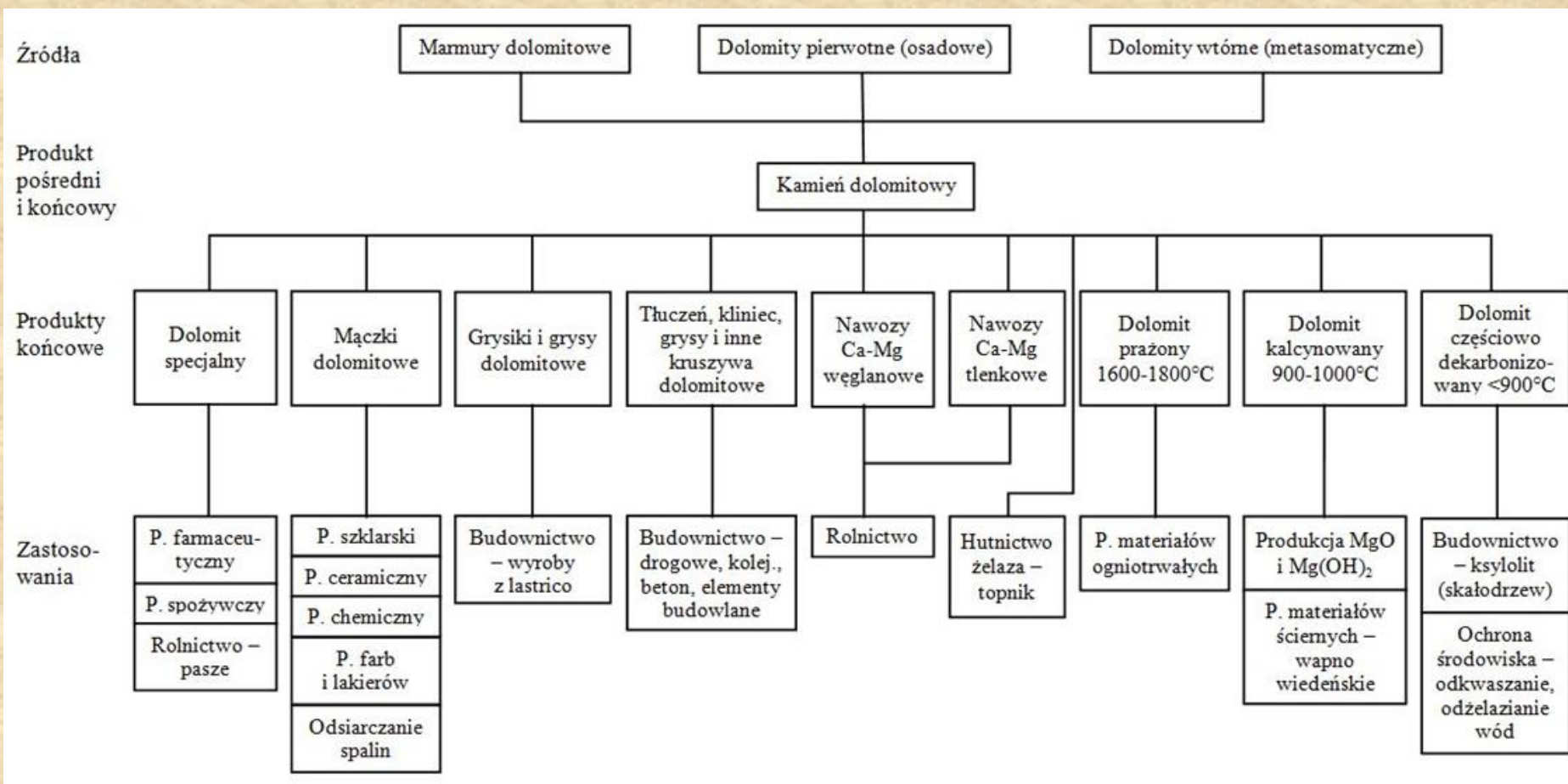


***Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa
33-100 Tarnów, ul. Mickiewicza 8***



***Akademia Górniczo-Hutnicza
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30***

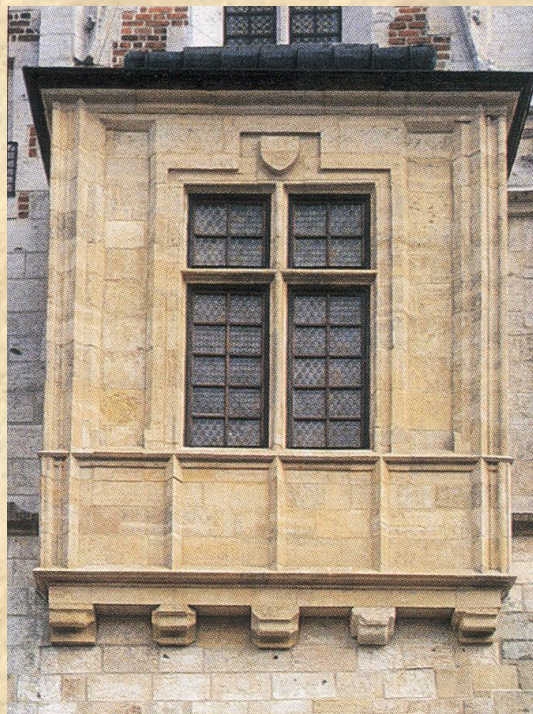
Źródła, rodzaje i zastosowania surowców dolomitowych





Urobek dolomitowy do produkcji kruszywa łamanego

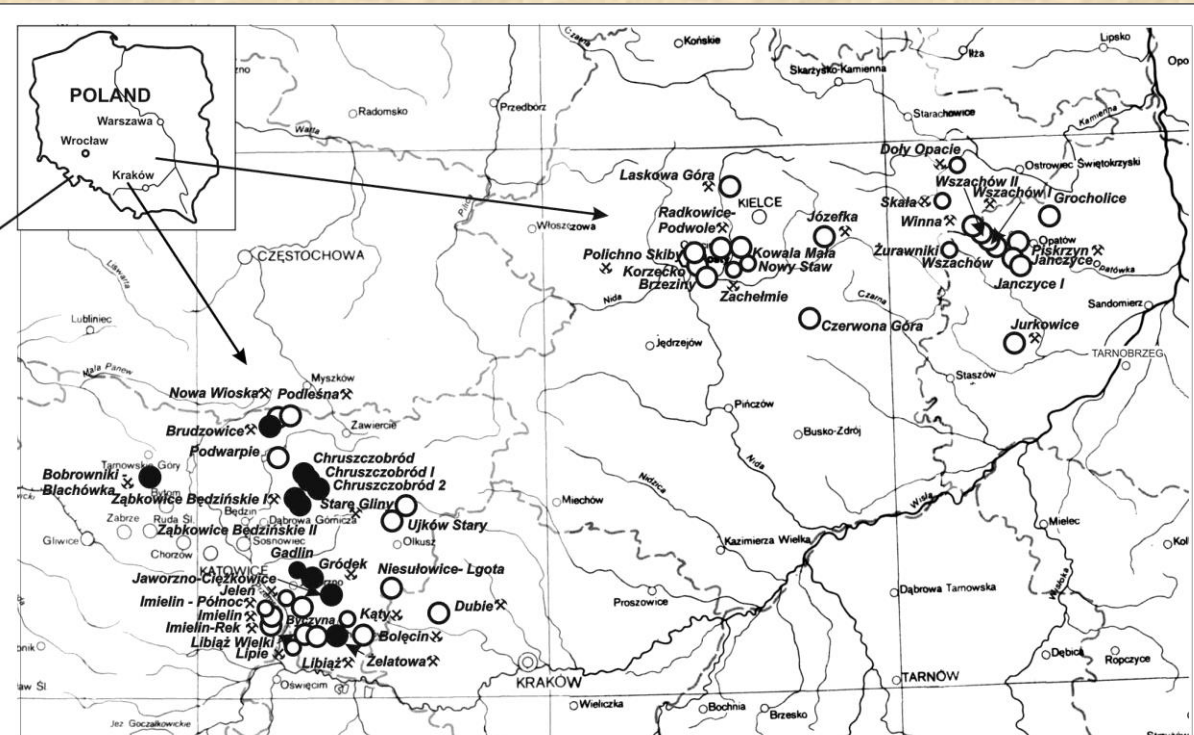
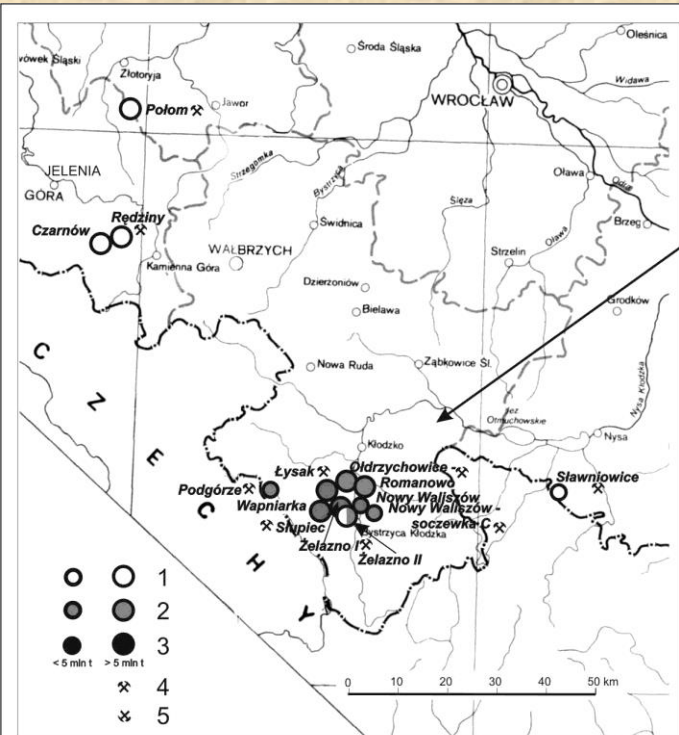
Przykłady wykorzystania dolomitów w architekturze Krakowa (Rajchel 2004):



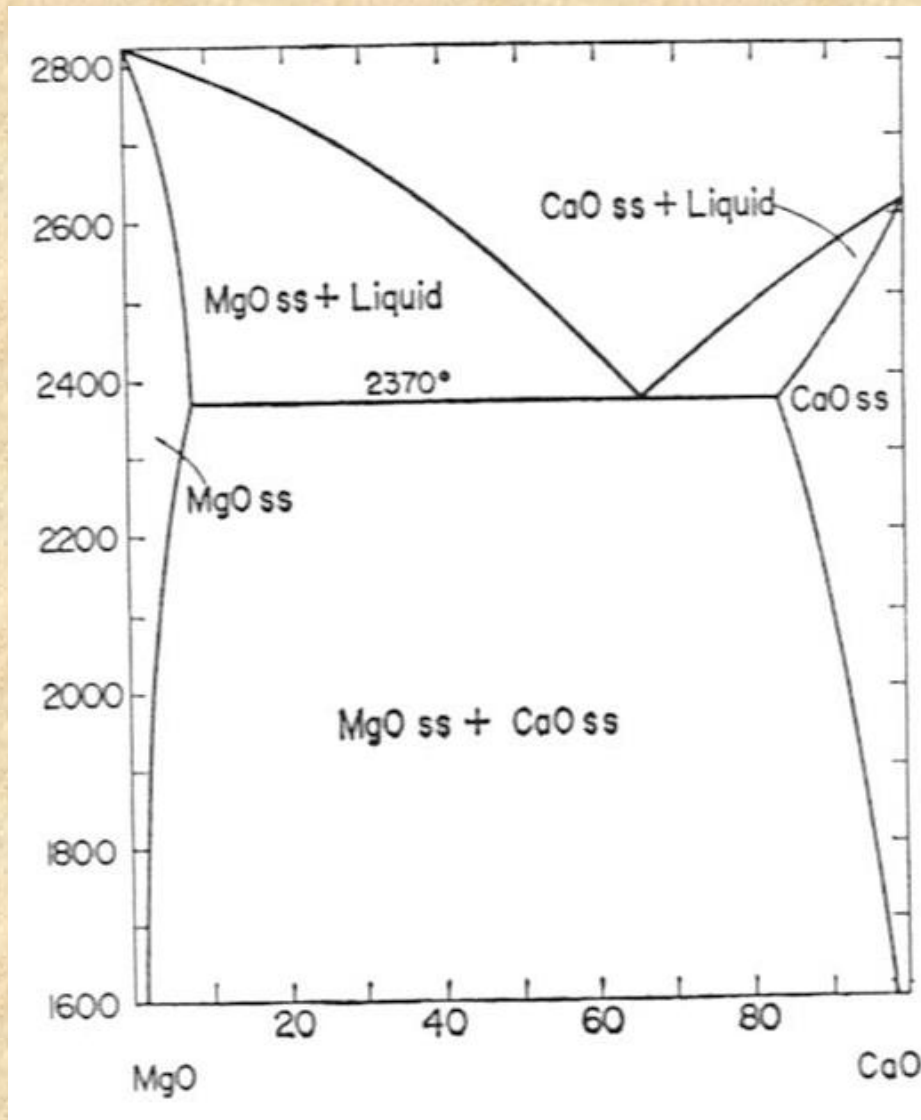
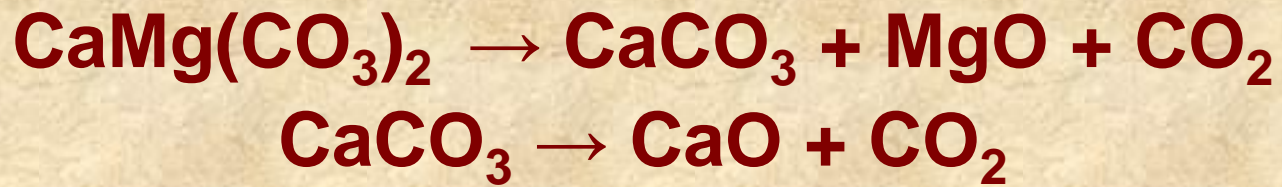
Wykusz wieży ratuszowej na Rynku Głównym

Brama w murze otaczającym Katedrę Wawelską





Krajowe złoża dolomitów ze szczególnym uwzględnieniem potrzeb przemysłu materiałów ogniotrwałych
1 – dolomity, 2 – marmury dolomitowe, 3 – dolomity hutnicze,
4 – złoża eksploatawane, 5 – złoża zaniechane



**Układ fazowy CaO-MgO
(Doman i in. 1963)**

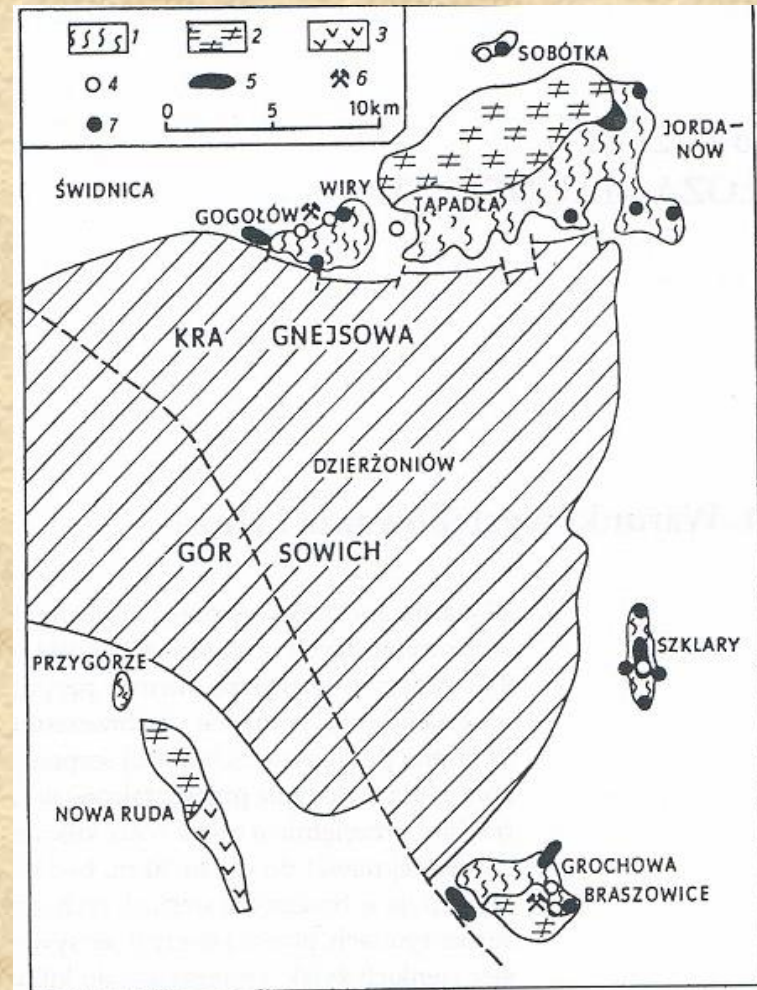
Jak dotąd, poziom produkcji ogniotrwałych wyrobów dolomitowych w Polsce jest stosunkowo niewielki. Aktualnie są one wytwarzane jedynie w zakładach *ArcelorMittal Refractories* w Krakowie-Nowej Hucie.



Polska nie dysponuje złożami magnezytów krystalicznych, które są najbardziej cenione w przemyśle materiałów ogniotrwałych. Na Dolnym Śląsku występują tylko magnezyty zbite, które nie są przydatne do tego celu.

Występowanie magnezytów w masywach serpentynitowych na Dolnym Śląsku (wg R. Osiki i Z. Gajewskiego 1979)

1 — serpentynity, 2 — gabra, 3 — diabazy, 4 — udokumentowane złoża magnezytu, 5 — obszary perspektywiczne dla występowania magnezytu, 6 — kopanie magnezytów, 7 — kamieniołomy serpentynitów



Magnezyty, w formie prażonych klinkierów, są importowane ze Słowacji (kopalnie i zakłady przeróbcze; Košice i okolica) oraz z Chin i Brazylii.



Na Słowacji magnezyty są eksploatowane m.in. w kopalni podziemnej w Lubeniku.



Dolomit surowy (kamień dolomitowy) dla hutnictwa i przemysłu materiałów ogniotrwałych wg normy BN-86/6761-16

Wymagania (%)	Gatunek					
	DM1	DM2	DK	DW1	DW2	DWH
MgO (min.)	17,5	16,0	19,0	16,0	16,0	17,0
SiO ₂ (maks.)	2,0	2,8	1,0	3,0	3,0	1,8
Al ₂ O ₃ (maks.)	0,5	1,0	0,7	-	-	-
Fe ₂ O ₃ (maks.)	3,0	6,5	1,3	-	-	-
Zn (maks.)	-	-	-	0,2	0,4	0,1
Gatunek	Uziarnienie			Wymiary ziarn (mm)		
DM1, DM2, DK, DW1, DW2	I			30-80		
DM2, DW1, DW2	II			30-140		
DW1, DW2, DWH	III			10-30		
DWH	IV			10-70		

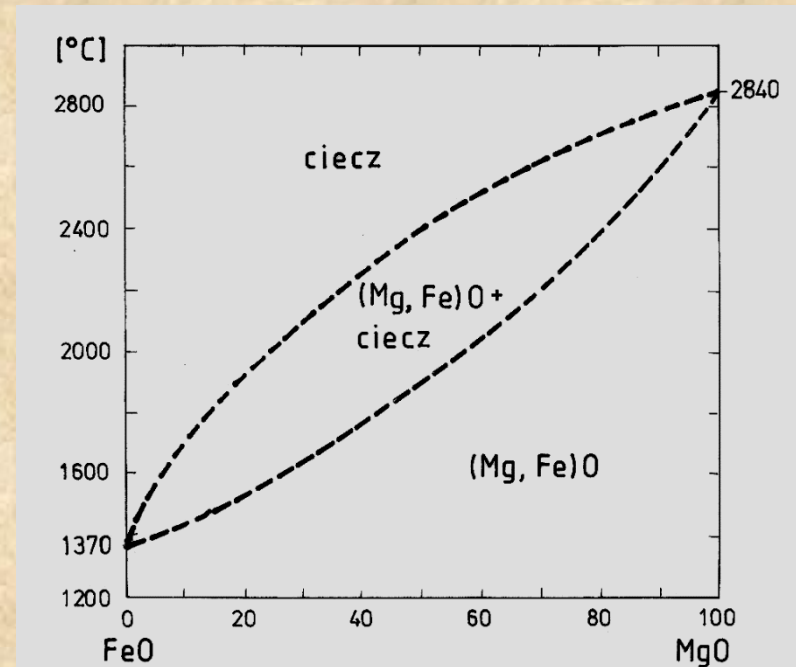
Dolomit prażony spieczony dla przemysłu materiałów ogniotrwałych wg normy BN-75/6761-13

Wymagania (%)	Gatunek		
	DMS1	DMS2	DKS
Strata prażenia (maks.)	2,5	2,5	1,0
MgO (min.)	30,0	27,0	34,0
SiO ₂ (maks.)	3,5	5,3	2,5
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ (maks.)	7,0	12,0	4,5
Fe ₂ O ₃ (maks.)	6,0	10,5	3,5
Gęstość pozorną (g/cm ³ , min.)	-	-	2,90
Porowatość otwarta (maks.)	-	-	10,0

Wymagania przedstawione w obu normach są zbyt ogólnikowe, m.in. z punktu widzenia metod otrzymywania klinkieru dolomitowego.

Metody wytwarzania klinkieru dolomitowego

- ✓ Metoda jednostopniowa: dekarbonatyzacja dolomitu i bezpośrednie spiekanie (stosowane dla dolomitów ankerytowych, tj. zawierających izomorficzną domieszkę żelaza)



Układ MgO-FeO (Levin i in. 1974)

- ✓ Metoda dwustopniowa: dekarbonatyzacja dolomitu, rozdrabnianie, granulacja ciśnieniowa i następnie spiekanie dekarbonatu w temperaturach rzędu 1600°-1800°C (odpowiednie dla dolomitów wysokiej czystości).

Surowce do produkcji ogniotrwałych wyrobów dolomitowych metodą jednostopniową (Hartenstein 2001)

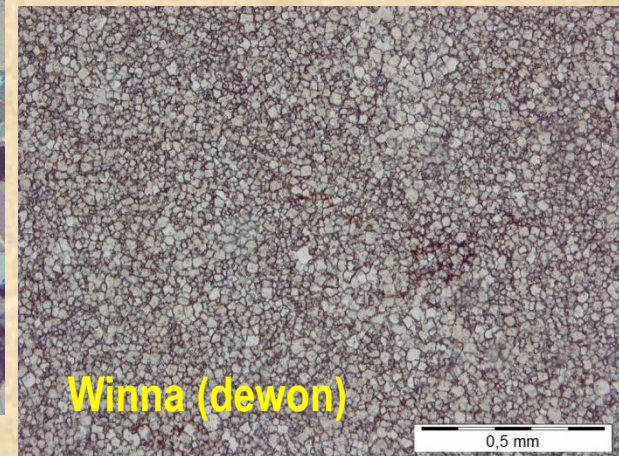
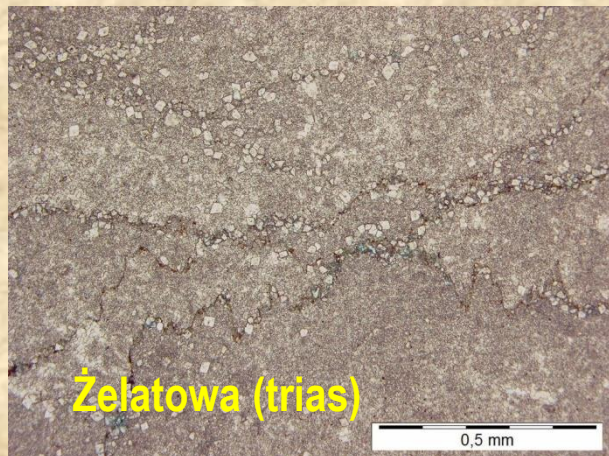
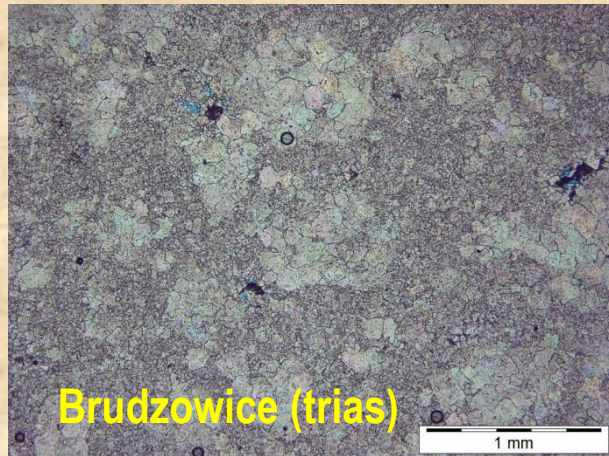
- ✓ Zawartość MgO >18%,
- ✓ Sumaryczna zawartość SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ i MnO w przedziale 0,5-1,5%,
- ✓ Wielkość kryształów dolomitu <0,3 mm,
- ✓ Porowatość <5%,
- ✓ Odpowiednia wytrzymałość mechaniczna w stanie surowym i po dekarbonizacji.

Spiekanie dolomitu prażonego przeciwdziała jego hydratacji na którą szczególnie wrażliwy jest CaO i – w mniejszym stopniu – MgO. Obecność wodorotlenków wapnia i magnezu dyskwalifikuje bowiem ten półprodukt w procesie wytwarzania dolomitowych materiałów ogniotrwałych.

Analiza chemiczna reprezentatywnych dolomitów śląsko-krakowskich, dolnośląskich i świętokrzyskich

Nazwa złoża	Brudzowice (trias)	Brudzowice (dewon)	Ząbkowice Będzińskie (trias)	Żelatowa (trias)	Ołdrzychowice (dolny paleozoik)	Winna (dewon)
Lokalizacja /rok opróbowania	poziom +310 m, 2010 r.	poziom +300 m, 2010 r.	poziom II, ściana E, 2010 r.	poziom górnny, 2009 r.	wyrobisko +430 m, ściana N, 2010 r.	poziom II +284 m, 2009 r.
Strata prażenia %	46,40	46,00	46,41	47,17	46,58	46,45
SiO ₂ %	0,18	0,15	1,07	0,12	0,23	2,47
Al ₂ O ₃ %	0,07	0,07	0,23	0,14	0,07	0,21
Fe ₂ O ₃ %	1,06	0,28	0,45	0,31	0,09	0,33
TiO ₂ %	<0,005	<0,005	0,009	<0,005	<0,005	0,008
CaO %	30,59	30,70	30,08	30,44	30,76	29,82
MgO %	20,02	20,95	20,76	22,00	21,88	21,52
MnO %	0,12	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04
K ₂ O %	0,01	0,01	0,04	0,02	0,02	0,03
Na ₂ O %	0,04	0,04	0,04	0,05	<0,01	0,04
P ₂ O ₅ %	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ + MnO	1,43	0,54	1,80	0,60	0,43	3,05

Mikrofotografie omawianych dolomitów



Cechy strukturalno-teksturalne omawianych dolomitów

Złoże	Wielkość kryształów	Tekstura
Brudzowice (trias)	ziarna (0,5 do >1 mm) zbudowane z kryształów wielkości 0,1 mm spojone drobnym dolomitem (0,01-0,03 mm)	zbita, bezładna
Brudzowice (dewon)	kryształy 0,1-0,6 mm (zwykle ok. 0,3 mm)	zbita, bezładna
Ząbkowice Będzińskie (trias)	ziarna wielkości ok. 0,5 mm zbudowane z kryształów <0,1 mm; pomiędzy nimi występują drobne kryształy dolomitu	lekko porowata, bezładna
Żelatowa (trias)	kryształy 0,03-0,07 mm	silnie porowata
Oldrzychowice (dolny paleozoik)	kryształy 0,06-0,4 mm (zwykle ok. 0,2 mm)	zbita, słabo równoległa
Winna (dewon)	kryształy 0,01-0,03 mm	lekko porowata, bezładna

Złoże Brudzowice (region śląsko-krakowski)



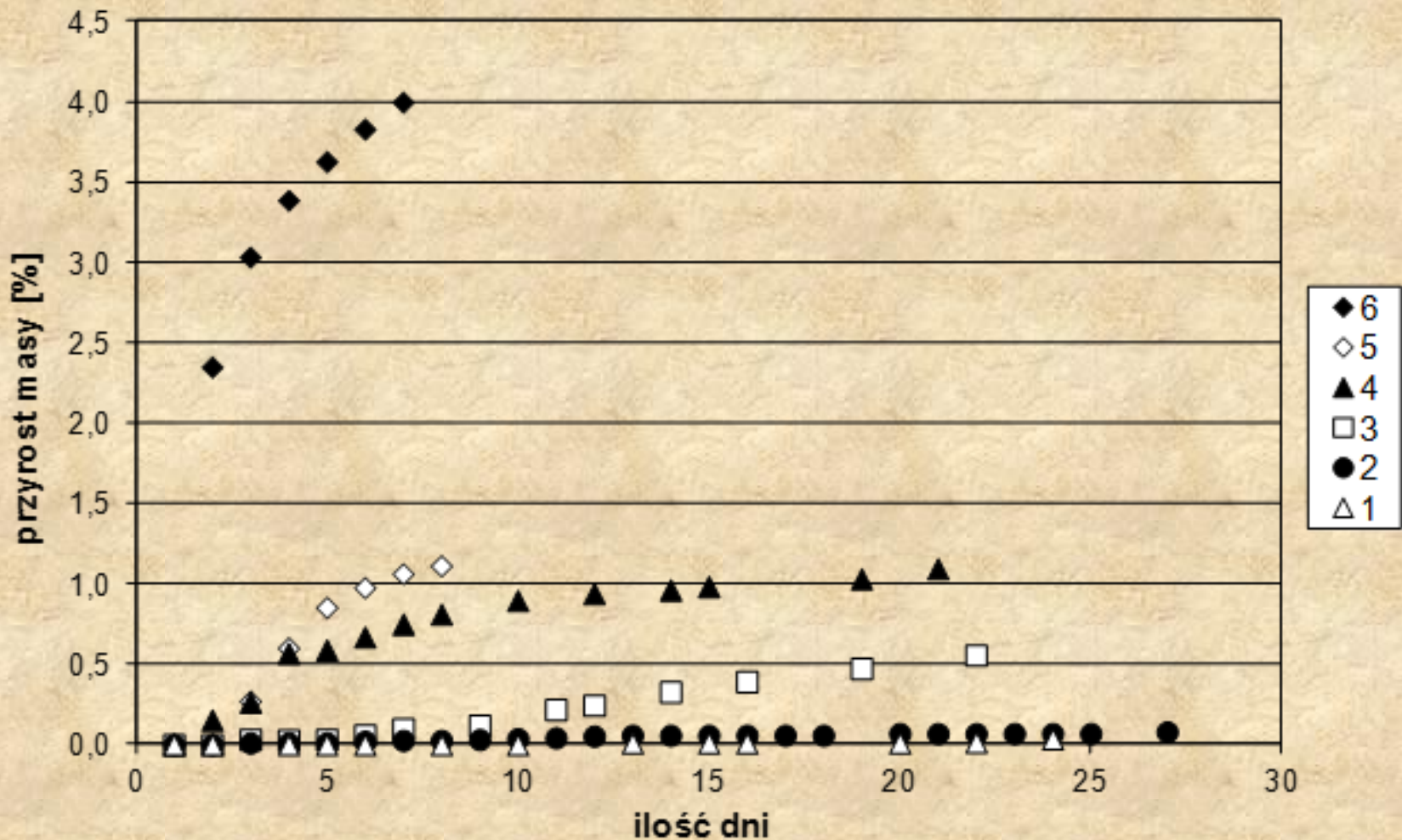
Przyjęty wariant metody dwustopniowej

- ✓ Dekarbonatyzacja okruchów (1-2 cm) badanych surowców dolomitowych w temperaturze 1000°C przez 1 godz.,
- ✓ Rozdrobnienie dekarbonatu i sprasowanie pastylek (średnica 2 cm, masa 5 g) pod ciśnieniami: 20, 50 i 200 MPa.,
- ✓ Spiekanie przez 1 godz. w: 1550°, 1600° i 1650°C.

Badania odporności na hydratację spieczonych, uprzednio zagęszczonych próbek przeprowadzono w komorze klimatycznej w warunkach standardowych (temperatura i wilgotność otoczenia) jak też w agresywnej atmosferze (temperatura 40°C, wilgotność względna $H_r = 70\%$).

Odporność tę określono mierząc przyrost masy próbek spowodowany ich hydratacją.



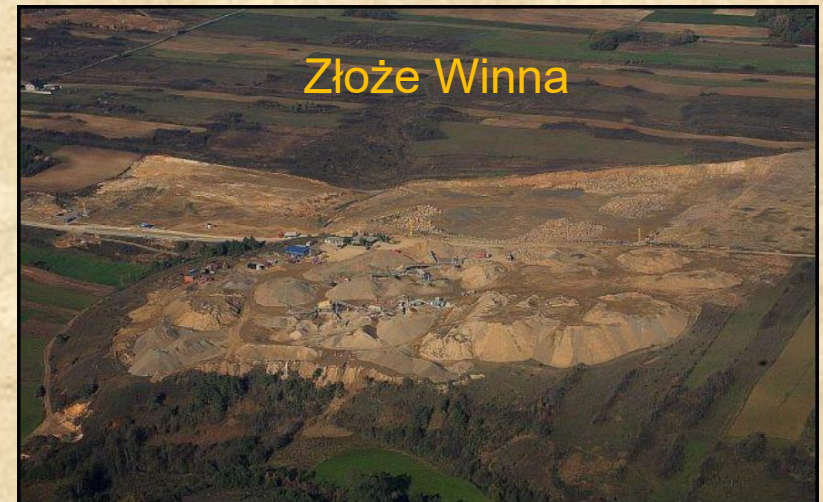


Względny przyrost masy pastylek wykonanych z dekarbonatów dolomitowych pod ciśnieniem 50 MPa i spiekanych w temperaturze 1650°C, w zależności od czasu przetrzymania w komorze klimatycznej (40°C, $H_r = 70\%$).

1 – Winna (dewon), 2 – Brudzowice (trias), 3 – Ząbkowice Będzińskie (trias), 4 – Żelatowa (trias), 5 – Brudzowice (dewon), 6 – Ołdrzychowice (dolny paleozoik)

Podsumowanie

W aktualnie preferowanej metodzie dwustopniowej do otrzymania klinkierów dolomitowych najlepszej jakości – wykazujących m. in. małą podatność spieków do hydratacji – najbardziej nadają się **dolomity o drobnoziarnistej strukturze**. Należą do nich dolomity triasowe z Brudzowic oraz dolomity dewońskie zalegające w środkowej części złoża w Winnej. Tekstura wyjściowego surowca odgrywa natomiast w metodzie dwustopniowej mniejszą rolę. Związane jest to z mieleniem i mechanicznym zagęszczaniem dekarbonatu, co prowadzi do zniszczenia pierwotnej tekstury surowca, a zwłaszcza jego porów zamkniętych.



Dziękuję Państwu za uwagę