

dr inż. Andrzej M. Dziubek

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska  
Politechniki Wrocławskiej

## ZASTOSOWANIE KOAGULANTU DOLOMITOWEGO DO USUWANIA DOMIESZEK WÓD POWIERZCHNIOWYCH CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA KRAJOWYCH DOLOMITÓW

*Artykuł ten, zawierający charakterystykę krajowych dolomitów, stanowi pierwszą część obszernego opracowania poświęconego zagadnieniu stosowania dolomitu w procesie oczyszczania wód powierzchniowych. W części drugiej zawarte będą wyniki badań nad otrzymywaniem koagulantu dolomitowego, natomiast w części trzeciej zostaną omówione efekty oczyszczania wody tym koagulantem.*

### Budowa i występowanie dolomitu

Nazwa „dolomit” określa zarówno podwójny węglan wapniowo-magnezowy  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , powstały w warunkach naturalnych, jak również skałę, której podstawowym składnikiem jest ten związek.

Minerał ten krystalizuje w układzie trygonalnym i charakteryzuje się strukturą identyczną z magnezytem z tym, że jony wapniowe są zastępowane statystycznie przez jony magnezowe. Dolomit występuje zazwyczaj w postaci drobnych romboedrów automorficznych z kalcytem, wykazując doskonałą łupliwość wzdłuż ścian romboedru. Twardość dolomitu wg skali Mohsa wynosi 3,5—4,0. Kryształy minerału są bezbarwne, jednak w zależności od rodzaju domieszek przyjmują różne zabarwienie (białe, żółte, brązowe) [1].

W przyrodzie występują surowce o różnym stopniu dolomityzacji, zawierające ponadto kalcyt, kwarc, oliwin i inne minerały. W tabeli 1 podano skład chemiczny szeregu wapień — dolomit w zależności od składu mineralogicznego.

SZEREG WAPIEŃ — DOLOMIT [2]

Tabela 1

Skład mineralogiczny, %		Określenie	Skład chemiczny, %	
kalcyt	dolomit		$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$
100—95	0—5	wapień	100,0—97,7	0,0—2,3
95—90	5—10	wapień z domieszką magnezytową	97,7—95,4	2,3—4,6
90—80	10—40	wapień zdolomityzowany	95,4—81,7	4,6—18,3
60—10	40—90	dolomit wapienny	81,7—58,9	18,3—41,1
10—0	90—100	dolomit	58,9—54,3	41,1—45,7

Dolomity są skałami pospolitymi, powstającymi jako produkty sedymentacji z wód jeziornych i morskich lub na drodze oddziaływania wód o dużym stężeniu magnezu na osady i skały wapienne. W zależności od warunków powstawania rozróżnia się trzy główne grupy dolomitów [1]:

- dolomity syngenetyczne (tzw. pierwotne), które straciły się bezpośrednio z roztworu wodnego w basenie sedymentacyjnym;
- dolomity diagenetyczne, które powstały syngenetycznie przez dolomityzację wytrącanego z wód mułu wapiennego;
- dolomity epigenetyczne, powstałe na skutek dolomityzacji wapieni, pod wpływem krążących wśród nich roztworów zasobnych w magnez i dwutlenek węgla.

Teoretyczny skład dolomitu wynosi 54,2%  $\text{CaCO}_3$  i 45,8%  $\text{MgCO}_3$ , co w przeliczeniu na tlenki daje 30,4%  $\text{CaO}$ , 21,9%  $\text{MgO}$  i 47,7%  $\text{CO}_2$ . Wartości te odnoszą się do minerału, w którym oba podstawowe składniki występują w ilościach równocząsteczkowych [3]. Dość rzadko występują w przyrodzie skały o składzie chemicznym zbliżonym do czystego dolomitu.

Skały dolomitowe są szeroko rozpowszechnione na całym świecie, tworząc duże utwory geologiczne, np. całe partie Alp. W Polsce, dolomity o dużej czystości występują głównie na Górnym Śląsku w okolicach Chrzanowa oraz na Dolnym Śląsku w okolicach Kamiennej Góry, Jeleniej Góry i Złotego Stoku [1]. Utwory dolomitowe na terenie Polski powstały w różnych okresach geologicznych. Najstarsze z nich, dolomity kambryjskie, występują na Dolnym Śląsku w rejonie Rędzin. Dolomity z okresu środkowego i górnego dewonu znajdują się głównie na obszarach Gór Świętokrzyskich. Na Wyżynie Śląsko-Krakowskiej występują dolomity dewońskie i triasowe, natomiast dolomity jurajskie odkryto w okolicach Łodzi. Udokumentowane zasoby dolomitów w Polsce są bardzo duże i szacuje się je na ponad 46 mld ton [4].

Skały dolomitowe, w zależności od okresu powstawania mają bardzo zróżnicowane własności fizyczne i chemiczne. W tabeli 2 podano średni skład chemiczny dolomitów z ważniejszych złóż krajowych, natomiast w tabeli 3 charakterystykę fizyczno-chemiczną dolomitów ze złoża w Żelatowej.

ŚREDNI SKŁAD CHEMICZNY KRAJOWYCH DOLOMITÓW [5]

Nazwa złoża	Strata prażenia	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	PbO	MnO
—	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Rędziny	46,55	30,15	21,67	0,63	0,61	0,29	0,012	0,005	0,10
Oldrzychowice	48,87	31,39	20,32	0,63	0,60	0,12	0,012	0,004	0,07
Zelatowa	46,91	32,80	19,03	0,40	0,33	0,35	0,020	0,008	0,18
Burdzowice	47,02	30,70	21,47	0,46	0,17	0,12	nw	0,002	0,06
Winna	44,96	30,05	19,64	1,14	3,50	0,59	0,009	nw	0,07

Tabela 3

CHARAKTERYSTYKA FIZYCZNO-CHEMICZNA DOLOMITÓW Z TRZECH POZIOMÓW ZŁOŻA W ZELATOWEJ [6]

Składniki	Poziom dolny	Poziom środkowy	Poziom górny
%			
CaO	31,90—33,68	31,60—34,00	30,87—31,27
MgO	18,11—20,27	18,00—19,00	20,02—20,54
CO <sub>2</sub>	46,20—46,50	46,20—47,00	46,10—46,80
SiO <sub>2</sub>	0,32—0,38	0,36—0,97	0,18—0,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20—0,25	0,20—0,30	0,12—0,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35—0,85	0,50—1,40	0,41—2,03
MnO	0,10—0,15	śl—0,20	śl—0,09
H <sub>2</sub> O	0,10—0,15	0,15—0,22	0,15—0,20
Pb	0,001	0,001	0,002—0,005
Zn	0,06—0,30	0,19—0,50	0,012—0,110
S	0,081—0,140	0,13—0,20	0,087—0,098
Zawartość dolomitu, %	83,1—94,1	83,0—87,5	94,9—97,0
Zawartość kalcytu, %	5,7—11,4	8,9—15,7	3,3—5,2
Gęstość, kg m <sup>-3</sup>	2,68	2,69	2,72
Gęstość pozorna, kg m <sup>-3</sup>	2,35	2,48	2,54
Porowatość, %	6,6	7,8	12,5
Nasiakliwość, %	0,6	1,5	3,1
Napężenia niszczące, N m <sup>-2</sup>	8850 · 10 <sup>5</sup>	7800 · 10 <sup>5</sup>	5500 · 10 <sup>5</sup>

Zawartość węgla wapniowego w złożach krajowych wynosi średnio 30% — w przeliczeniu na CaO, natomiast węgla magnezowego średnio 18—20% — w przeliczeniu na MgO. Współczynnik dolomityzacji (stosunek MgO do MgO+CaO) waha się w granicach 0,35—0,45 [3].

Skały dolomitowe wykorzystywane są głównie do produkcji kamienia budowlanego i kruszyw. Ponadto pewne ilości dolomitów używa przemysł ceramiczny i szklarski, hutnictwo, a także przemysł materiałów ogniotrwałych oraz materiałów wiążących [1].

### Podstawy procesów przetwarzania dolomitu

Podstawowym procesem przetwarzania skał dolomitowych jest dekarbonizacja zawartych w nich węglanów — wapniowego i magnezowego oraz hydratacja tlenków wapniowego i magnezowego, powstałych w wyniku dekarbonizacji węglanów.

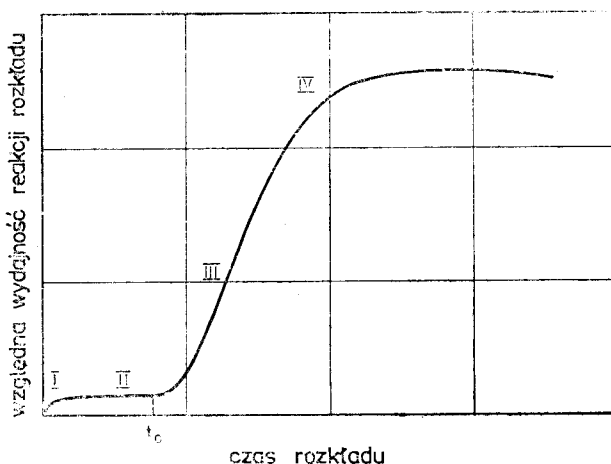
### Dekarbonizacja składników dolomitu

Dekarbonizacja głównych składników dolomitu jest typowym przykładem reakcji termicznego rozkładu ciał stałych.

Węglan wapnia (magnezu) poddany działaniu odpowiednio wysokiej temperatury ulega roz-

kładowi na stały tlenek wapnia (magnezu) i gazowy dwutlenek węgla. Reakcja ta jest endotermiczna, z czym wiąże się konieczność dostarczania ciepła do każdego miejsca reagującego układu. Przepływ ciepła musi przy tym zachodzić przez laminarną warstwę graniczną w fazie gazowej oraz przez warstwę stałego produktu reakcji. Powstający równocześnie gazowy CO<sub>2</sub> musi być odprowadzany w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu ciepła. Tak więc reakcja rozkładu węglanów wapnia i magnezu związana jest ze sprzężonym transportem ciepła i masy. Gdy w układzie został osiągnięty stan równowagi termodynamicznej, to zależność pomiędzy ciśnieniem cząstkowym CO<sub>2</sub> i temperaturą mierzoną w miejscu przebiegu reakcji może być wyznaczona z danych termodynamicznych. Jeśli stan równowagi termodynamicznej nie został osiągnięty to do wyznaczenia tej zależności potrzebne są dodatkowe dane kinetyczne. Z technologicznego punktu widzenia pożądane jest, aby szybkość reakcji termicznego rozkładu była możliwie największa, w związku z czym zasadniczą rolę odgrywa znajomość sprzężonych ze sobą procesów transportu ciepła i masy.

Typowy przebieg termicznego rozkładu ciał stałych można przedstawić jako zależność względnej wydajności reakcji rozkładu w funkcji czasu (rys. 1).

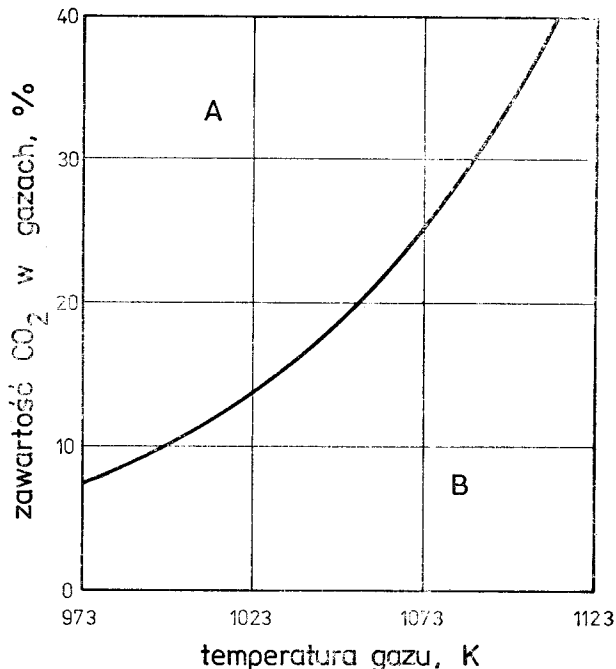


Rys. 1 Ogólna postać krzywej charakteryzującej reakcję termicznego rozkładu ciał stałych [7]

Na krzywej tej można wyróżnić cztery zakresy. Zakres I obejmuje powolne wywiązywanie się gazu, przy czym względna wydajność reakcji jest rzędu 1%. Na tym etapie następuje desorpcja gazów lub też rozkład na najbardziej

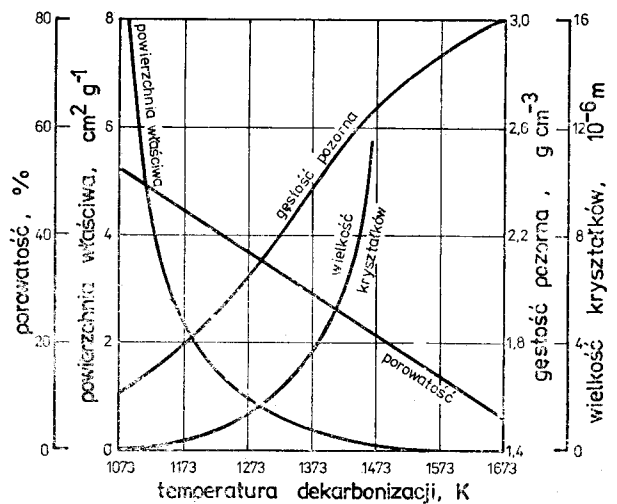
zniekształconych obszarach kryształu, położonych w pobliżu powierzchni. Zakres II obejmuje tzw. okres inkubacji. Od czasu  $t_0$  następuje gwałtowny wzrost szybkości rozkładu w zakresie III aż do punktu przegięcia krzywej. W zakresie IV szybkość reakcji stopniowo ulega zmniejszeniu i po pewnym czasie jest równa zero, przy czym czas ten nie zawsze odpowiada całkowitemu rozkładowi ciała stałego [7].

Kinetyka procesu termicznej dekarbonizacji dolomitu zależy głównie od temperatury i atmosfery dekarbonizacji. W atmosferze dwutlenku węgla i zakresie temperatur 873—1123K następuje częściowa dekarbonizacja minerału, prowadząca do uzyskania tzw. dolomitu kaustycznego, złożonego głównie z MgO i CaCO<sub>3</sub>. Selektowny rozkład dolomitu zachodzi wtedy, gdy ciśnienie cząstkowe CO<sub>2</sub> jest większe od ciśnienia rozpadu CaCO<sub>3</sub>, a mniejsze od ciśnienia rozpadu MgCO<sub>3</sub>. W obecności powietrza i w zakresie temperatur 1173—1273 K ciśnienie cząstkowe CO<sub>2</sub> jest mniejsze od ciśnienia rozpadu CaCO<sub>3</sub>, w związku z czym, jako produkty dekarbonizacji powstają MgO i CaO. Dalszy wzrost temperatury powyżej 1473 K prowadzi do spiekania się produktów dekarbonizacji i utworzenia tzw. klinkieru dolomitowego [3]. Ponieważ rozkład dolomitu zależy od ciśnienia cząstkowego CO<sub>2</sub>, można proces rozpadu regulować temperaturą i zawartością CO<sub>2</sub> w spalinach (rys. 2).



Rys. 2 Termiczny rozkład dolomitu. A — obszar selektywnego rozkładu dolomitu na MgO i CaCO<sub>3</sub>; B — obszar całkowitego rozkładu dolomitu na MgO i CaO [2].

Termiczna dekarbonizacja dolomitu w różnych temperaturach prowadzi do powstania produktów różniących się od siebie wielkością kryształów i powierzchnią właściwą, a także gęstością pozorną i porowatością. Na rys. 3 przedstawiono przebieg tych parametrów dla tlenku



Rys. 3 Charakterystyka tlenku wapniowego w zależności od temperatury dekarbonizacji [2].

wapniowego otrzymanego w różnych temperaturach.

Wraz ze wzrostem temperatury dekarbonizacji następuje wzrost kryształów CaO i MgO i zmniejszenie stopnia zdefektowania ich struktury, co powoduje obniżenie energii swobodnej kryształów. Mniejsza energia swobodna kryształów CaO i MgO pociąga za sobą mniejszą aktywność chemiczną, co uwidacznia się zwłaszcza w przebiegu procesu hydratacji. Rozkład dolomitu w zakresie temperatur 973—1123 K prowadzi do uzyskania tlenku magnezowego o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej, zbudowanego z kryształów o wymiarach od  $0,05 \cdot 10^{-6}$  do  $0,10 \cdot 10^{-6}$  m oraz tlenku wapniowego o wielkości kryształów około  $0,3 \cdot 10^{-6}$  m. Podwyższenie temperatury dekarbonizacji do 1473 K prowadzi do szybkiego wzrostu wymiarów kryształów do kilkunastu mikrometrów, co w konsekwencji powoduje ich spiekanie [2, 3].

Badania dekarbonizacji krajowych dolomitów wykazały, że temperatura intensywnego rozkładu MgCO<sub>3</sub> wynosi 873—973 K, natomiast CaCO<sub>3</sub> 943—1093 K. Powyżej temperatury 1473 K uzyskano praktycznie całkowite wysycenie domieszek wapnem [5].

### Hydratacja składników dolomitu zdekarbonizowanego

Przebieg procesu termicznej dekarbonizacji dolomitu, a zwłaszcza jego temperatura, ma istotny wpływ na zdolność otrzymanych tlenków wapnia i magnezu do hydratacji. Hydratacja tlenku wapniowego i magnezowego jest reakcją egzotermiczną, której produktami są wodorotlenek wapniowy i magnezowy. Tlenek wapniowy odznacza się dużą zdolnością do szybkiej hydratacji, nawet gdy był otrzymany w temperaturze wyższej niż optymalna. Odmienne przedstawia się zdolność do hydratacji tlenku magnezowego, która ściśle zależy od temperatury jego otrzymywania.

Na podstawie licznych badań stwierdzono, że tlenek magnezowy otrzymywany w warunkach, zapewniających jego wysoką aktywność łatwo reaguje z wodą, ulegając całkowitej hydratacji. W miarę obniżania się aktywności tlenku magnezowego gwałtownie maleją jego własności hydratacyjne [3]. Szybki spadek aktywności MgO wraz ze wzrostem temperatury jego otrzymywania wynika z obniżania wartości powierzchni właściwej oraz zmniejszenia stopnia zdefektowania jego sieci krystalicznej. Wielu autorów zajmujących się procesami przeróbki wapna uważa, że tlenek magnezowy obecny w wapnie palonym nie ulega hydratacji [3, 8—10]. Pogląd ten jest słuszny jedynie w odniesieniu do MgO otrzymywanego w temperaturze przekraczającej 1173 K. W miarę wzrostu temperatury dekarbonizacji powyżej 1173 K zdolność do uwadniania MgO gwałtownie maleje, gdyż jego struktura staje się coraz bardziej uporządkowana, dążąc do osiągnięcia struktury idealnego peryklazu. Peryklaz naturalny w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia praktycznie nie ulega uwodnieniu [3].

Przebieg hydratacji tlenku wapniowego mniej zależy od temperatury jego otrzymywania, natomiast ściśle zależy od ilości i temperatury wody użytej do uwadniania. Jeżeli ilość wody w procesie hydratacji CaO jest w przybliżeniu równa ilości stechiometrycznej, to otrzymuje się tzw. wapno hydratyzowane w postaci proszku. Gdy ilość wody przekracza wartość stechiometryczną, to otrzymuje się tzw. ciasto lub mleko wapienne. Ciasto wapienne można przyrównać do układu koloidalnego, w którym fazą rozpraszającą jest nasycony roztwór  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , natomiast fazą stałą jest zawiesina tego wodorotlenku o wielkości cząstek rzędu  $10^{-7}$  m. Całkowita powierzchnia cząstek ciasta wapiennego otrzymanego przez uwodnienie CaO nadmiarem wody wynosi od 22,5 do 33,2  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Przy uwodnieniu mniejszą ilością wody powierzchnia ta spada do 15,2–22,0  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Przy prawie stechiometrycznej ilości wody całkowita powierzchnia cząstek wynosi około 8  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  [3].

Badania nad wpływem ilości i temperatury wody użytej w procesie hydratacji CaO wykazały, że uwadnianie CaO do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  przebiega najefektywniej, gdy temperatura wody wynosi 293K a jej ilość określona stosunkiem wagowym do CaO waha się od 4:1 do 2,5:1. Wodorotlenek wapniowy otrzymany w tych warunkach charakteryzował się powierzchnią właściwą około 5  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  i wielkością cząstek  $5 \cdot 10^{-7}$  do  $6 \cdot 10^{-7}$  m [9]. Stwierdzono także, że im wyższa temperatura otrzymywania CaO, tym wyższa powinna być temperatura wody użytej do hydratacji [10].

Badania hydratacji krajowych dolomitów wykazały, że stopień uwodnienia CaO i MgO, w całkowicie zdekarbonizowanym dolomicie zależy od wielkości ich kryształów oraz od sposobu rozmieszczenia zanieczyszczeń w dolomicie. Wysoka skłonność do hydratacji niektórych dolomitów związana była ze znaczną dyspersyj-

nością CaO i MgO, nie ulegającą większej zmianie nawet w bardzo wysokich temperaturach dekarbonizacji [11].

Dotychczasowe wyniki badań pozwalają przypuszczać, że hydratacja składników dolomitu zdekarbonizowanego przebiega dwustopniowo. Najpierw uwadnia się tlenek wapniowy, a w następnej kolejności dopiero tlenek magnezowy. Można także wnosić, że uwadnianiu MgO będzie sprzyjała temperatura hydratacji CaO. Jednakże samo kryterium uwadniania tlenku magnezowego nie zapewni równocześnie otrzymania aktywnej postaci  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , przy czym aktywna postać charakteryzuje się silnie zdefektowaną strukturą i dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą. Własności te zapewniają dobre właściwości sorpcyjne wodorotlenku magnezowego w stosunku do zanieczyszczeń obecnych w wodzie. W badaniach nad otrzymywaniem aktywnych form  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , w których za miarę aktywności przyjęto wielkość entalpii stwierdzono, że najbardziej aktywny  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  otrzymuje się jedynie przez uwadnianie aktywnej formy MgO [12]. Wynika stąd, że najbardziej aktywne formy wodorotlenku magnezowego otrzymać można poprzez uwodnienie tlenku magnezowego, powstałego w możliwie najniższej temperaturze, zapewniającej całkowitą dekarbonizację dolomitu. Ponadto na wielkość cząstek  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , a także na stopień rozwinięcia jego powierzchni mają wpływ niektóre sole magnezowe i żelazowe, stosowane do przyspieszenia procesu hydratacji tlenku magnezowego oraz peptyzacji wodorotlenku magnezowego [13].

## LITERATURA

1. **Praca zbiorowa:** Geologia i surowce mineralne Polski. WG, Warszawa 1970.
2. B. HELAN, K. KLEMENT: Wapno, produkcja i zastosowanie. Arkady, Warszawa 1964.
3. W. SKALMOWSKI: Chemia materiałów budowlanych. Arkady, Warszawa 1971.
4. **System Udostępniania Ewidencji Danych o Złożach Surowców Mineralnych w Polsce.** GUG, Warszawa 1978.
5. A. MACHALICA: Dekarbonizacja krajowych dolomitów. Mat. Ogn., XVIII(1966)49—54.
6. W. GABZDYL, T. KAPUSCIŃSKI, R. PAŁUBICKI: Charakterystyka petrograficzna i własności dolomitów ze złoża w Żelatowej. Mat. Ogn., XXVII(1975)49—51.
7. H. SHMALZRIED: Reakcje w stanie stałym. PWN, Warszawa 1978.
8. R. L. CARR: Limestone to Lime to Slaked Lime. Wat.Sew.Wks., Ref.No., (1966)R61—R70.
9. R. L. CARR: Wet-Slaking Speeds Lime Reactivity. Wat.Sew.Wks., 8(1976)82—85.
10. R. L. CARR: Wet-Slaking Speeds Lime Reactivity. Wat.Sew.Wks., 9(1976)92—94.
11. A. MACHALICA: Badanie hydratacji krajowych dolomitów. Mat. Ogn., XIX(1967)1—8.
12. R. FRICKE, R. SCHNABEL, K. BECK: Oberfläche und Wärmeinhalt beim Kristallisierten Magnesiumhydroxyd. Ztschr. Elektrochem., 42 (1936)881—889.
13. A. M. DZIUBEK: Zastosowanie krajowych dolomitów do koagulacji składników wód. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska 1983. PRE-53.