

O MOŻLIWOŚCIACH UŻYTKOWANIA DOŁOMITÓW TRIASOWYCH

SKAŁY DOŁOMITOWE, należące do różnych okresów geologicznych, znane są z występowania na znacznych przestrzeniach naszego kraju. Do najstarszych, gdyż prawdopodobnie kambro-sylurskich, należy dolomit, a właściwie marmur dolomityczny z Rędzin. Jednowiekowe z nim są dolomity występujące w okolicy Złotoryi. Dolomity dewońskie znane są z obszaru Krzeszowic (Dubie) i Gór Świętokrzyskich, gdzie występują w okolicy Zagnańska, Łagowa i Bodzentyna.

Największy obszar zajmują dolomity triasowe, występujące w okręgu śląsko-krakowskim. Należą one głównie do środkowego a częściowo również dolnego wapienia muszlowego. Pierwsze z nich znane są w literaturze geologicznej pod nazwą dolomitów diploporowych, natomiast w zachodniej części omawianego okręgu skały tworzące górny poziom dolnego wapienia muszlowego noszą nazwę dolomitów kruszonosnych, gdyż charakteryzują się intensywną mineralizacją cynkowo-olowową. Dolomity triasowe, uwzględniając znaczne rozprzestrzenienie ich występowania, korzystne własności fizyczne i chemiczne, stanowią ważną bazę surowcową dla gospodarki krajowej. Są one wykorzystywane jako materiał budowlany oraz jako surowiec w przemyśle materiałów ogniotrwałych i budowlanych materiałów wiążących. Ponadto stosowane są jako składnik mineralny niektórych mas szklarskich oraz jako topnik przy produkcji stali.

Do celów budowlanych ważne są następujące własności surowca dolomitowego: barwa, ciężar właściwy i objętościowy, porowatość, wytrzymałość na ściskanie, odporność na zamrażanie, ścieralność, cios oraz skład chemiczny. Należy zaznaczyć, że nawet równoległe skały dolomitowe w poszczególnych punktach występowania mają często zmienne własności fizyczne i chemiczne.

Istniejące opracowania krajowych złóż dolomitów podają niektóre własności omawianych skał, nie zawierają jednak całkowitej charakterystyki surowca dolomitowego. Stwierdza to w swej interesującej pracy J. Kuhl (3), który zajmuje się przydatnością dolomitu ze Szczakowej i Cieżkowic w budownictwie i przemyśle materiałów ogniotrwałych. Według tego autora, w planowaniu eksploatacji dolomitu triasowego do celów budowlanych należy brać pod uwagę następujące łomy: 1) Jaworzno — na Rudnej Górze, 2) Imielin, 3) Szczakowa — na Wielkanocnej Górze.

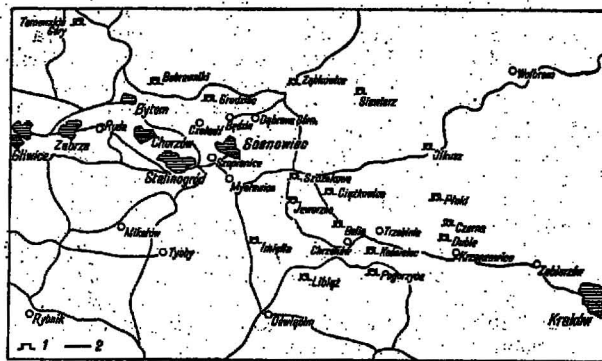
Spśród tych miejscowości najbardziej na uwagę zasługuje łom w Szczakowej, który posiada surowiec dobrej jakości i dogodne warunki komunikacyjne.

Dolomit jest od dawna stosowany w metalurgii jako topnik. Według wymagań naszego przemysłu hutniczego (PN/H-1103) do powyższego celu może być stosowany dolomit zawierający: Fe_2O_3 około 4,00%, SiO_2 2,5—3,00% oraz MgO minimum 16,00%.

Pierwszym krajem, w którym zainteresowano się dolomitami jako materiałami ogniotrwałymi, były USA. Powodem tego był brak wysokiej jakości złóż magnezytu oraz bogatszych występowania soli potasowej, którym zazwyczaj towarzyszą sole magnezowe. Rozpoczęto intensywne badania, mające na celu zastąpienie magnezytu dolomitami oraz uzyskiwanie związków magnezowych i magnezu metalicznego.

W Europie próby szerszego wykorzystywania dolomitu przebiegały znacznie wolniej. Surowcem tym interesował się przemysł belgijski i francuski, jednak osiągnięcia były niewielkie. W Niemczech zaczęto zajmować się dolomitami jako surowcem zastępczym stosunkowo późno, a to ze względu na

posiadanie dość znacznych złóż soli magnezowych towarzyszących cechsztyńskim solom potasowym.



Rozmieszczenie łomów dolomitów triasowych w okręgu śląsko-krakowskim

Dopiero w czasie ostatniej wojny przystąpili Niemcy do intensywnej pracy nad możliwościami przetwarzania dolomitu na magnez metaliczny. Rozpoczęto też badania nad otrzymaniem dolomitu spieczonego jako materiału ogniotrwałego, odpornego na działanie czynników atmosferycznych.

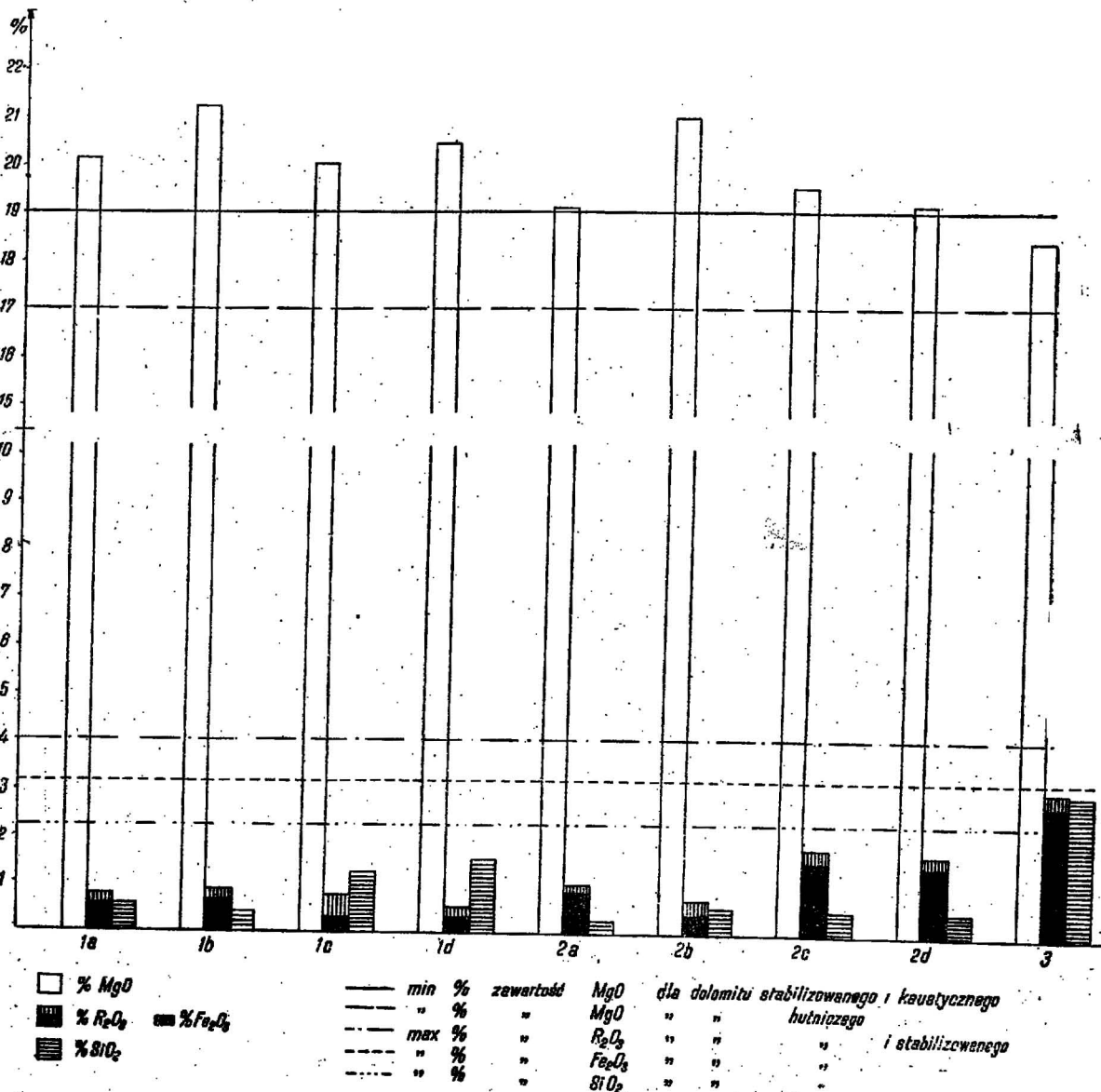
W Polsce od dawna produkowano cegłę dolomitową o lepiszczu organicznym. Jak podaje J. Kuhl (2), do r. 1937 prawie 1/3 tego rodzaju wyrobów szła na eksport do Rumunii, Czechosłowacji, Szwajcarii, Austrii i Norwegii. Obecnie w produkcji materiałów ogniotrwałych surowiec dolomitowy odgrywa coraz większą rolę. Stosowany jest on do wyrobu kształtek i mas plastycznych, których głównym odbiorcą jest przemysł hutniczy. W czasie ostatniej wojny rozwinęła się produkcja wyrobów dolomitowych stabilizowanych. Przeprowadzone próby wykazały, że dolomit spieczony uzyskiwany przy użyciu tzw. stabilizatorów jest materiałem o własnościach zbliżonych do magnezytu, będącego surowcem znacznie droższym i mniej w przyrodzie rozpowszechnionym.

Dolomit stosowany do produkcji kształtek ogniotrwałych o lepiszczu organicznym powinien zawierać wg normy radzieckiej OST 10143-39 nie mniej niż 16,00% MgO , a jego ogniotrwałość nie może być niższa niż 1770°. Według projektu polskich norm zawartość MgO w dolomicie stosowanym do tego celu nie powinna być mniejsza niż 17,00%. Ilość SiO_2 może dochodzić najwyżej do 2,20%, a suma tlenków R_2O_3 nie może przekraczać 4,00%, przy czym w sumie tej maksymalny procent Fe_2O_3 może wynosić 3,20%. Wadą wyrobów dolomitowych o lepiszczu organicznym jest rozsypanie się na powietrzu wskutek hydratacji wolnego tlenku wapienia. Otrzymywanie dolomitu ogniotrwałego, odpornego na działanie wody, w skali przemysłowej jest bardzo trudne, gdyż tylko MgO po wypaleniu do spieczenia nie ulega hydratacyjnemu działaniu wody, gdy CaO pozostaje w stanie hydraulicznie aktywnym, powodując pęknięcie oraz rozsypanie się wyrobów podczas magazynowania. Doświadczenia dowiodły, że przechowywanie kształtek na powietrzu można nieco przedłużyć, stosując w większej ilości (do 13%) lepiszcze organiczne. Uformowane w prasach hydraulicznych tego rodzaju kształtki można przechowywać na powietrzu 4 do 10 dni. W celu przedłużenia możliwości magazynowania wymienionych wyrobów stosuje się niekiedy powtarzanie ich wypalanie lub też powlekanie ochronną warstwą smoły. Wyroby takie noszą nazwę częściowo stabilizowanych.

Naturalne zanieczyszczenia dolomitu, jak Al_2O_3 , SiO_2 i Fe_2O_3 , reagują podczas wypalania z CaO , tworząc jedno- i trójwapniowe krzemiany, gliny i żelaziany oraz inne połączenia. Ze związków tych tylko $CaO \cdot SiO_2$ i $CaO \cdot Fe_2O_3$ nie reagują z wodą. Wadą ich jest jednak niska temperatura topliwości. Niektóre połączenia, jak np. dwuwapniowe i trójwapniowe krzemiany, mimo reagowania z wodą na ogół nie zmieniają swej objętości lub zmieniają ją w niewielkim stopniu. Temperatury topnienia tych związków wynoszą: 2130° i $1900^\circ C$. Dlatego też, aby wysokoogniotwale wyroby dolomitowe były również odporne na działanie wody, należy CaO wiązać w krzemian dwuwapniowy i trójwapniowy. W tym celu konieczne jest ścisłe przestrzeganie składu chemicznego mieszaniny oraz temperatury wypału. Jest to ważne z tego względu, że w temperaturze $675^\circ C$ odmiana beta krzemianu dwuwapniowego przechodzi w polimorficzną odmianę gamma. Przemianie tej towarzyszy wzrost objętości o 10%, co powoduje rozsypywanie się materiału w proszek. Jednocześnie krzemian trójwapniowy jest twardy tylko do temperatury 1900° , po przekroczeniu jej rozpada się na krzemian dwuwapniowy i jednowapniowy. Badania wykazały, że istnieje możliwość produkcji wyrobów

dolomitowych o ogniotwakości wyższej niż $1900^\circ C$ i nie rozpadających się na powietrzu przez wprowadzenie do masy związków zwanych stabilizatorami. Związki te z odmianą beta krzemianu dwuwapniowego tworzą w wysokich temperaturach roztwory stałe, trwałe również w temperaturach niskich, dlatego też nie zachodzi w nich przemiana w odmianę gamma. Takimi stabilizatorami są m.in. tlenki: P_2O_5 , Cr_2O_3 , B_2O_3 i inne. Oprócz tych związków podczas produkcji wprowadza się dla związania wolnego CaO : serpentynit, dunit, magnezyt odpadowy zasobniejszy w SiO_2 , piaski kwarcowe i inne surowce zawierające krzemionkę.

Produkcja wyrobów dolomitowych stabilizowanych składa się z produkcji klinkieru i gotowych wyrobów. Jako surowca używa się tu dolomitu o małej zawartości SiO_2 i R_2O_3 . Wymagania dotyczące składu chemicznego, określone projektem polskich norm, są niemal identyczne jak w przypadku dolomitu palonego o lepszym organicyzmie. Różnica wyraża się tylko inną procentową zawartością MgO , która dla dolomitu stabilizowanego nie może być niższa niż 19,00%, gdy dla dolomitu palonego wiążącego smołą minimalna zawartość tego składnika określona jest na 17,00%.



Graficzne zestawienie wyników analiz chemicznych

Wyroby dolomitowe stabilizowane wykazują korzystne własności fizyczno-chemiczne. Według Szymborskiego (5), wytrzymałość tych wyrobów na ściskanie wynosi 870 kg/cm², a ogniotrwałość pod obciążeniem — 1640°C. Przewodnictwo cieplne wyrobów dolomitowych jest niższe niż magnezytowych, wobec czego kształtki z dolomitu stabilizowanego spełniają w piecach martenowskich rolę pewnego rodzaju izolatorów cieplnych.

W Polsce od roku 1945 prowadzone są próby użytkowania dolomitu stabilizowanego z surowca triasowego. Początkowo próby te prowadzono na skalę laboratoryjną i półprzemysłową, obecnie wkroczone już w fazę produkcji przemysłowej.

W przemyśle szklarskim, przy produkcji szkła butelkowego, stosowane są dolomity mielone w postaci mączki o wielkości ziarn mniejszej od piasków szklarskich. Dodatek dolomitu ma na celu wprowadzenie do masy szklarskiej MgO. Użycie do tego celu dolomitu zamiast magnezytu jest korzystne ze względu na jednoczesne wprowadzenie CaO, przy czym dolomity są mniej zanieczyszczone związkami żelaza niż wapienie i magnezyty.

W przemyśle budowlanych materiałów wiążących ma zastosowanie tzw. dolomit kaustyczny. Dolomit taki wypala się w temperaturze 650—750°C. W tej temperaturze następuje rozkład surowca na MgO i CaCO₃. Dolomit kaustyczny będący mieszaniną tych dwu składników ma własności hydrauliczne. Surowiec stosowany do tego celu powinien zawierać nie mniej niż 19,00% MgO. Nie powinien też zawierać domieszek FeO powodujących szkodliwe zabarwienie dolomitu kaustycznego. Dolomit ten może zastąpić magnezyt kaustyczny, gdyż spełnia wymagania stawiane magnezytowi kaustycznemu pod względem szybkości i czasu wiązania. Wymagania te są podobne do stawianych cementowi portlandzkiemu; magnezyt kaustyczny powinien wiązać się z chlorkiem magnezowym najpóźniej po 40 minutach od chwili zarobienia zaprawy. Czas trwania wiązania powinien się wahać w granicach od 2 do 8 godzin.

W celu ustalenia możliwości wykorzystania w różnych dziedzinach przemysłowych ślasko-krakowskich dolomitów triasowych, zostały wykonane badania dolomitów z okolic Jaworzna. Chodziło o ustalenie wstępnej charakterystyki petrograficznej i chemicznej dolomitów środkowego i dolnego wapienia muszlowego. W wyniku wykonanych analiz okazało się, że pewne partie dolomitów mają skład chemiczny odpowiadający wymogom stawianym przez normy dla dolomitu: stabilizowanego, kaustycznego, do produkcji gorszych gatunków szkła, do wyrobu kształtek ogniotrwałych o lepszym organicyzmie oraz dla dolomitu stosowanego jako topnik w stalownictwie.

W poniższej tabeli podaje wyniki 9 przykładowych analiz chemicznych.

ozn. próby	%CaO	%MgO	%SiO ₂	%R ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃
1a	31,06	20,16	0,60	0,82	0,54
2a	29,00	21,21	0,46	0,90	0,68
3a	30,82	20,05	1,89	0,80	0,32
4a	29,52	20,41	1,54	0,56	0,35
1b	31,02	19,17	0,30	1,07	0,91
2b	30,15	21,06	0,63	0,74	0,43
3b	30,20	19,60	0,61	1,81	1,51
4b	30,17	19,22	0,56	1,70	1,49
1c	29,00	18,51	3,00	3,09	2,77

Analizy 1a—4a — odnoszą się do dolomitu diploporowego z odsłonięcia na Worpiu. Nazwą tą określane jest obszar leżący na północ od Jaworzna, w pobliżu kopalni „Galmany”.

Analizy 1b—4b podają skład chemiczny dolomitu diploporowego z tzw. Bielanej Góry. Jest to wzgórze leżące na wschód od szosy Jaworzno — Jeleń. Analiza 1c dotyczy dolomitu kruszczonego z Rudnej

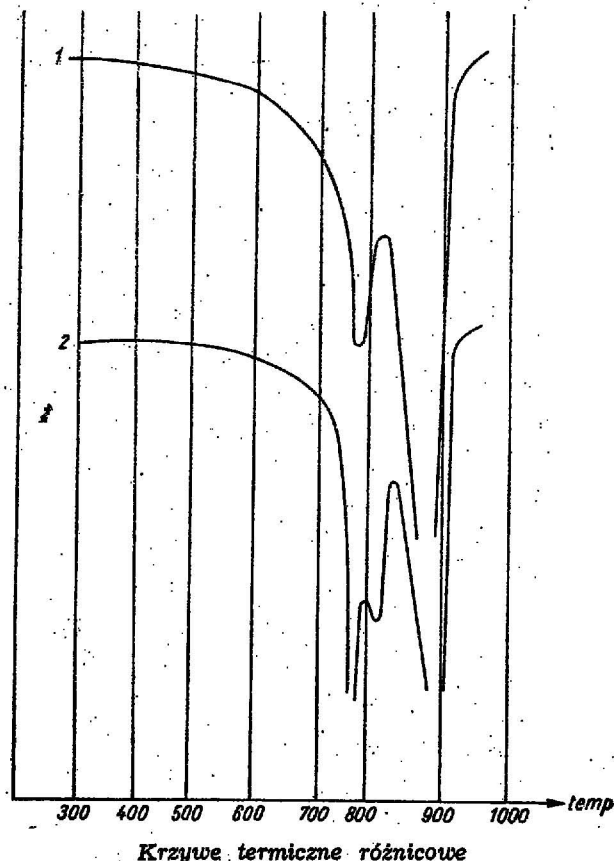
Góry, położonej na południowy wschód od Jaworzna.

Na podstawie graficznego zestawienia wyników analiz chemicznych należy stwierdzić, że dla potrzeb przemysłu materiałów ogniotrwałych i budowlanych materiałów wiążących mogą być stosowane tylko dolomity diploporowe. Dolomity te nadają się jako surowiec zarówno do produkcji dolomitu palonego o lepszym organicyzmie, dolomitu stabilizowanego jak i kaustycznego. Zawartość bowiem MgO przekracza w tych skałach 19,00%. Z punktu widzenia zawartości R₂O₃, Fe₂O₃ i SiO₂ wyniki analiz wykazały ilości niższe od maksymalnych określonych normą.

Dolomity kruszczone wykazują zbyt wysokie zawartości żelaza w stosunku do wymagań norm. Poza tym zawartość MgO w tej skale wynosi średnio 18,00%. Ilość ta dyskwalifikuje dolomit jako surowiec do produkcji dolomitu stabilizowanego i kaustycznego. Nie nadaje się on również dla przemysłu szklarskiego ze względu na dużą zawartość żelaza. Do produkcji kształtek dolomitowych o lepszym organicyzmie nie może być również użyty z powodu zbyt dużej zawartości krzemionki. Według obowiązujących norm ilość tego składnika powinna być niższa niż 2,20%, gdy tymczasem analizy prób dolomitu kruszczonego wykazują średnio zawartość 3,00% SiO₂. Skala ta odpowiada natomiast wymogom stawianym dla surowca na topnik w stalownictwie.

Jan Kuhl (3), omawiając dolomity triasowe z punktu widzenia ich przydatności surowcowej, wyróżnia wśród dolomitów diploporowych 4 odmiany: 1) normalne, 2) przednie, 3) ankerytowe, 4) manganowe.

Dolomity normalne i przednie charakteryzuje autor jako skały barwy żółtej, z tym że „druga odmiana jest pewnego rodzaju krańcowym ogniwem charakteryzującym się szczególnie wysoką zawartością węgla magnezu”. Odmiany 3 i 4 to skały ciemne, stanowiące odrębny typ, swoisty dla niektórych terenów.



Z załączonych przez tego autora wyników analiz chemicznych wynika, że dolomity ankerytowe wykazują znaczną zawartość żelaza (FeO 4—7%). Nawiązując do tego spostrzeżenia, wykonano analizę termiczną kilku próbek tych skał, w celu dokładniejszego scharakteryzowania badanych dolomitów z punktu widzenia zawartości żelaza.

Krzywe termiczne (ryc. 3) wykazują, że typowe dolomity ankerytowe występują tylko w poziomie kruszonośnym. Krzywa 1 wykonana z próbki dolomitu kruszonośnego wykazuje trzy reakcje endotermiczne z maksimum w temperaturach: 750°, 820° i 880°C, które są charakterystyczne dla ankerytu. Próbkę dolomitu diploporowego (krzywa 2) wykazują w wymienionym zakresie temperatur tylko dwie reakcje, o maksimum w temperaturze 780° i 880°C, co wskazuje, że są to właściwe dolomity. Wyniki badań termicznych są zgodne z wynikami analiz chemicznych, wykazujących wyższe zawartości FeO jedynie w dolomitach kruszonośnych. Na podstawie tych wyników należy wnioskować, że odmiana ankerytowa w dolomitach diploporowych obszaru jaworznickiego nie występuje. Zawartość FeO w skałach tej serii nie przekracza bowiem na ogół 2,00%. Być może, że J. Kuhl (3), opracowując dolomity z pobliskiego terenu Szczakowej, do serii diploporowych zaliczył najwyższe poziomy dolomitu kruszonośnego, w których ilość żelaza jest wyższa.

W obszarze jaworznickim nie stwierdzono również odmiany manganowej wykazującej, podobnie jak dolomity ankerytowe, wyższe zawartości żelaza oraz pewną ilość związków manganu. Dolomity te,

jak stwierdza J. Kuhl, charakteryzują się zielonym zabarwieniem i występują w formie soczew w pewnych poziomach dolomitów ankerytowych. Opracowywane dolomity diploporowe należałoby zaliczyć według klasyfikacji J. Kuhla do normalnych i przednich.

Opracowanie niniejsze obejmuje tylko niewielki fragment obszernego zagadnienia, wymagającego dokładnego opracowania. W nawiązaniu do przeprowadzonych badań interesujące wydaje się przebadanie dolomitów triasowych z innych terenów okręgu śląsko-krakowskiego. Stworzyłyby to realne podstawy do poszerzenia i właściwego wykorzystania krajowej bazy surowcowej.

LITERATURA

1. Aleksandrow W. — Wymagania techniczne w stosunku do surowców mineralnych. Warszawa 1954.
2. Kuhl J. — Śląski dolomit triasowy jak surowiec przemysłowy. „Biuletyn Przem. Mat. Ogniotrw.” 1949.
3. Kuhl J. — Dolomit jako materiał budowlany. „Mat. Bud.” 1951, nr 1.
4. Pieriewało w I. — Technologia materiałów ogniotrwałych. Stalinogród 1953, PWT.
5. Szyborski W. — Materiały wysokoogniotrwałe. Katowice 1951.
6. Szyborski W., Elsner K. — O produkcji i stosowaniu wyrobów dolemitowych stabilizowanych. „Hutnik” XX, czerwiec 1945.