

Piotr STASZCZUK*
Bogdan BILIŃSKI*
Elżbieta STEFENIAK*
Edward SZYMAŃSKI*
Ryszard DOBROWOLSKI**

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH KRAJOWYCH DOLOMITÓW

Przeprowadzono badania fizykochemiczne próbek dolomitu metodami termicznej analizy różnicowej i chromatografii gazowej. Pomiary derywatograficzne wykazały dwustopniowy rozkład termiczny badanego minerału. Wyznaczono izotermy adsorpcji n-oktanu, toluenu i wody oraz obliczono składową dyspersyjną i polarną swobodnej energii powierzchniowej na podstawie równania Banghama-Razouka. Wykonano również oznaczenia zawartości wybranych metali w różnych okazach dolomitu przy pomocy absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Przeprowadzono modyfikację termiczną dolomitu oraz określono jego właściwości adsorpcyjne i rozpuszczalność w cieczach. Przeprowadzono również próby separacji domieszek syderytu w aspekcie zastosowań dolomitu w przemyśle.

WSTĘP

Dolomit jest minerałem, który ostatnio znajduje szerokie zastosowanie w praktyce [1-5]. Jest on również jednym z podstawowych źródeł magnezu dla organizmów żywych, mającego wielkie znaczenie dla zdrowia ludzi i zwierząt oraz roślin. Uprzemysłowienie i degradacja środowiska naturalnego powodują obniżenie zawartości magnezu w organizmach żywych, żywności i glebach [6,7]. Warto podkreślić, że deficyt magnezu w glebach polskich może sięgać nawet 80-90% [6]. Niedobór magnezu w organizmie żywym powoduje kumulację wielu toksycznych substancji (np. ołów, kadm, rtęć). Stwierdzono [7], że magnez neutralizuje toksyczny wpływ ołowiu na organizm, a jego niedobór sprzyja wnikaniu tego metalu do tkanki mózgowej.

Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3
(*) Centralne Laboratorium Aparatury Unikalnej, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3

człowieka ujętych w specjalności kliniczne [8]. Bardzo ważnym zadaniem staje się więc utrzymanie na optymalnym poziomie zawartości magnezu w organizmach żywych. W wielu krajach dodaje się dolomit do żywności (np. do chleba - w USA, soli kuchennej - w Finlandii, wody mineralnej - w ZSRR) ze względu na to, że minerał ten jest bezwonny i bezsmakowy. W Polsce pojawiły się ostatnio preparaty magnezowe (np. Asmag, Dolomit S, tabletki dolomitowe) oraz zaczęto stosować nawozy dolomitowe i dodatek dolomitu do pasz.

Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, dolomit znalazł liczne zastosowania przemysłowe, np. do wytwarzania materiałów budowlanych, wiążących i ogniotrwałych, jako topnik w metalurgii przy produkcji szkła.

Z dotychczasowego rozeznania literaturowego wynika jednak, że nie wszystkie właściwości dolomitu, które mogą przyczynić się do większego zastosowania, zwłaszcza w ochronie zdrowia i przeciwdziałaniu wpływom degradacji środowiska, zostały całkowicie zbadane. Celowe jest więc poznanie rozpuszczalności, właściwości adsorpcyjnych i katalitycznych czy termicznej aktywacji dolomitu. Z kolei uszlachetnienie tego minerału (m.in. przez zmniejszenie zawartości żelaza) pozwoli na ograniczenie jego importu.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań niektórych właściwości fizykochemicznych krajowego dolomitu w aspekcie jego możliwych zastosowań praktycznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

MATERIAŁY stosowane do badań.

Badania przeprowadzono na próbkach dolomitu pochodzącego ze złoża Odrzychowice-Romanowo (O-R) i Żelazno (Z) (woj. wałbrzyskie). Otrzymane partie próbek o granulacji 0-2 mm rozfrakcjonowano przy pomocy sit laboratoryjnych.

APARATURA

Rozkład termiczny oraz właściwości adsorpcyjne względem n-oktanu i wody badano metodą termicznej analizy różnicowej przy pomocy derywatografu Q-1500 D (MOM Węgry) [9,10]. Ponadto, przeprowadzono badania adsorpcji n-oktanu i toluenu zmodyfikowaną metodą elucyjnej chromatografii gazowej [11,12] przy użyciu chromatografu gazowego typ GCHF 18.3 (NRD).

Oznaczenia zawartości wybranych metali w próbkach dolomitu wykonano przy pomocy spektrofotometru absorpcji atomowej AAS-3 firmy Carl Zeiss Jena (NRD).

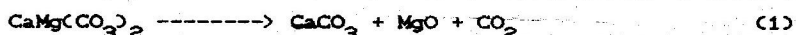
Powierzchnię właściwą badanych próbek wyznaczono metodą

cieplnej desorpcji azotu Nelsena-Eggerstena [13] przy pomocy aparatu wykonanego we własnym zakresie.

Próby separacji domieszek syderytu z dolomitu przeprowadzono w pneumatycznej maszynie flotacyjnej. Ilości wyfletowane były odfiltrowane i po wysuszeniu zważone. Zawartość żelaza w wyniesieniu i w odpadach po flotacji oznaczano metodą kolorymetryczną z wykorzystaniem kompleksu Fe^{+2} z 2,2'-dwupirydylem stosując długość fali 522 nm.

WYNIKI POMIARÓW I ICH OMÓWIENIE

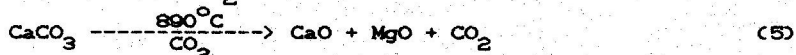
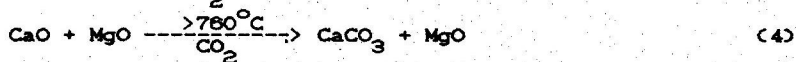
Na rys. 1 przedstawiono wyniki ogrzewania próbki dolomitu O-R (frakcja 1,02-0,6 mm) w komorze pomiarowej derywatografu z szybkością nagrzewania pieca $10^\circ/\text{min}$. Na krzywych DTA i DTG występują dwa piki w temperaturach 780 i 920°C , świadczące o endotermicznym i dwustopniowym procesie rozkładu tego minerału. Pierwszy pik odzwierciedla przebieg następującego procesu [14]:



zaś drugi:

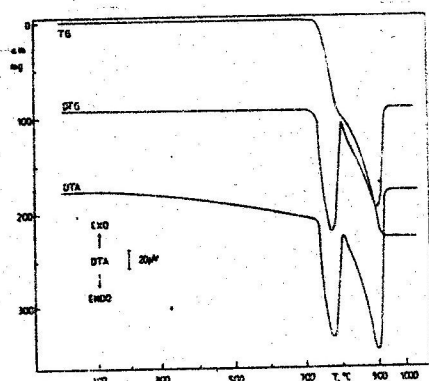


Przebieg rozkładu termicznego jest uzależniony od rodzaju atmosfery obecnej nad powierzchnią. W atmosferze N_2 i CO_2 badania rentgenowskie [15] wykazały następujący przebieg tego procesu:



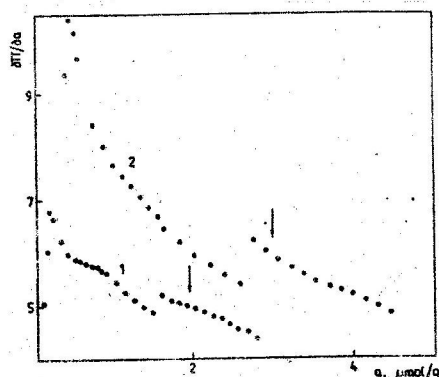
W złożach dolomitu występują przerosty brunatnego minerału. Badania derywatograficzne wykazały, że ulega on rozkładowi w temperaturze 910°C i wskazują na obecność w kopalinie węglanu żelaza (syderytu). Wykonano również oznaczenia niektórych pierwiastków w próbkach o uziarnieniu 0,6-0,12 mm oraz w okazach dolomitu. Analizę ilościową wykonano metodą AAS. Otrzymane wyniki zestawiono w Tabeli I. Z danych tych wynika, że po odpowiednim oczyszczeniu dolomitu O-R, może on być zastosowany jako komponent do produkcji kineskopów telewizorów kolorowych. Niektóre bowiem okazy zawierają żelazo w ilości o wiele niższej od wymagań stawianych przez Polkolor.

Równocześnie z obliczaniem izoterm adsorpcji wyznaczonych metodą chromatograficzną prowadzono obliczenia ciśnienia filmu (π) zgodnie z równaniem Banghama-Razouka [17]. Obliczono także parametr $\delta\pi/\delta a$, który może być wykorzystywany jako funkcja charakterystyczna



Rys.1. Krzywe rozkładu termicznego dolomitu.

Fig.1. Thermal curves of dolomite decomposition.

Rys.2. Zależność $\delta n / \delta a$ od a dla n-oktanu(1) i toluenu(2).Fig.2. Relationship between $\delta n / \delta a$ and a for n-octane(1) and toluene(2).

dla danego układu adsorpcyjnego, a opisująca mechanizm adsorpcji i niejednorodności powierzchni ciała stałego [18]. Zależność $\delta n / \delta a$ jako funkcję a przedstawiono na rys. 2. Analiza przebiegu krzywych wykazuje, że dominujący dla obu adsorbatów jest mechanizm adsorpcji polimolekularnej, co zdaje się wynikać ze stosunkowo silnych oddziaływań lateralnych w obrębie monowarstwy adsorpcyjnej. Na obu krzywych występują wyraźne przegięcia związane ze zmianą kształtu pików chromatograficznych przy $p/p_s = 0,20$. Jak się wydaje wynikają one ze zmiany mechanizmu procesu adsorpcji. Jednakże, dokładne określenie mechanizmu i przyczyn tego zjawiska wymaga odrębnych badań.

TABELA I.

Zawartość	Dolomit frakcja 0,6-0,12 mm		Wymagania określane przez Polkolor (%)
	O-R (%)	Z (%)	
CaO	30,61	34,81	30 +/- 0,3
MgO	18,4	15,42	20 +/- 0,3
Fe ₂ O ₃	0,29	0,36	max. 0,1
BaO	<0,028	<0,028	+/- 0,2

Zawartość Fe₂O₃ (%) w różnych okazach dolomitu O-R:

1. Jasny, łatwo rozpuszczalny	0,043
2. Jasnoniebieski	0,198
3. Jasny z zawartością części nierozpuszczalnej	0,699
4. Ciemnobrązowy	0,795

W Tabeli II podano wielkości adsorpcji (pojemności adsorpcyjnej $a_{\max}$ i ilości statystycznych monowarstw n) z fazy gazowej n-oktanu i wody w temperaturze 20°C otrzymane dla próbek A (wysuszonych w temperaturze 150°C) i B (wyprażonych w 1000°C) przy pomocy derywatografu. W Tabeli podano również wyniki pomiarów (C) adsorpcji n-oktanu i toluenu wykonanych na analogicznych próbkach dolomitu O-R wysuszonych w temperaturze 150°C metodą chromatografii gazowej w temperaturze 30°C. Warto zauważyć, że wartość adsorpcji wody z fazy gazowej na próbkach dolomitu A ($n = 7,6$) odpowiada z dobrym przybliżeniem przegięciom występującym w najwyższych temperaturach danego procesu, a otrzymanym podczas procesu termodesorpcji metodą dynamiczną ($n = 7,18$) i quasi-izotermiczną ($n = 9,72$).

TABELA II.

	MET. DERYWATOGRAFICZNA		MET. CHROMATOGRAFICZNA
	A	B	C
$S, m^2/g$	0,66	11,06	0,66
n-OKTAN			
$a_{\max}$	10,34 mmol/g	75,56 mmol/g	9,55 μ mol/g
n	20,18	17,4	4,8 BET
$\Pi, mJ/m^2$	34,7	22,04	29,48
$\gamma_s^d, mJ/m^2$	70,3	49,01	61,2
WODA			
$a_{\max}$	14,1 mmol/g	39,9 mmol/g	
n	7,6	1,54	
$\Pi, mJ/m^2$	86,3	167,6	
$\gamma_s^n, mJ/m^2$	115,7	150,7	
TOLUEN			
$a_{\max}$			16,29 μ mol/g
n			5,4 BET
$\Pi, mJ/m^2$			54,89
$\gamma_s^n, mJ/m^2$			140,0

Z danych przedstawionych w Tabeli I wynika, że termiczna aktywacja dolomitu przez wyprażenie go do temperatury 1000 °C prowadzi do 16-krotnego zwiększenia powierzchni właściwej oraz zwiększenia pojemności adsorpcyjnej ($a_{\max}$) względem n-oktanu (7 razy) i wody (ok. 3 razy). Aktywacja termiczna powoduje również zmianę rozpuszczalności dolomitu w wodzie. W Tabeli III podano wyniki badania rozpuszczalności różnych frakcji dolomitu. Próbkę o

wadze 1 g wsypywano do 50 cm³ wody destylowanej i wytrząsano przez 6 godzin. Następnie wykonano oznaczenia na zawartość magnezu i wapnia z zastosowaniem spektrofotometru ASA-3.

TABELA III

Fracja dolomitu O-R (ZD), mm	Zawartość Mg mg/ml	Zawartość Ca mg/ml
1,02 - 0,6	1,3 (1,0)	4,5 (4,25)
0,6 - 0,25	1,6 (1,55)	4,15 (3,95)
0,25 - 0,12	2,15 (2,1)	4,6 (4,15)
< 0,12	- (2,65)	- (4,3)
Dolomit O-R po ogrzaniu do 1000°C, frakcja 1,02 - 0,6 mm	2,9	265,5

Z przedstawionych w Tabeli III danych wynika, że rozpuszczalność dolomitu wzrasta, gdy wzrasta jego rozdrobnienie. Natomiast wyprażenie do temperatury 1000°C powoduje 2-krotny wzrost zawartości magnezu i 58-krotny wzrost zawartości wapnia w badanym roztworze wodnym. Wynika to ze zmiany charakteru i właściwości fizykochemicznych badanego ciała stałego. Przekształcenie mieszanego węglanu w tlenki prowadzi do wzrostu charakteru hydrofilowego powierzchni i odzwierciedla się w parametrach adsorpcyjnych.

Powyższą hipotezę potwierdzają obliczenia wykonane na podstawie danych adsorpcyjnych przy pomocy zmodyfikowanego derywatografu oraz korzystając z równań Banghama-Razouka i Fowkesa składowych dyspersyjnej i polarnej swobodnej energii powierzchniowej dolomitu. Szczegółowy opis metody obliczania podano w pracy [19], natomiast wyniki obliczeń - w Tabeli II. W Tabeli tej podano również obliczenia swobodnej energii powierzchniowej otrzymane na podstawie badań wykonanych metodą chromatografii gazowej.

Z danych zamieszczonych w tej Tabeli wynika, że termiczna aktywacja dolomitu prowadzi do zmniejszenia składowej dyspersyjnej γ_s^d oraz zwiększenia składowej polarnej γ_s^n i całkowitej γ_s swobodnej energii powierzchniowej. W konsekwencji odzwierciedla się to w zmianach właściwości adsorpcyjnych minerału.

Podsumowując należy stwierdzić, że dolomit okazał się bardzo interesującym minerałem do badań zarówno poznawczych, jak i utylitarnych. Specyficzne właściwości powierzchni powodują występowanie przegięć na izotermach adsorpcji n-oktanu i toluenu. Z kolei aktywacja termiczna minerału prowadzi do radykalnych zmian szeregu właściwości, co może spowodować jego nowe zastosowania. Potwierdzają to wstępne próby uszlachetnienia tego minerału.

(oddzielenie syderytu). Próbki dolomitu były zwilżane roztworem siarczku sodu w ciągu określonego czasu w maszynie flotacyjnej. Następnie po dodaniu ksantogenianu potasu przeprowadzono flotację w czasie 10 min. Najlepsze wyniki (najniższą zawartość żelaza) otrzymano po 3 godzinnym osiarczowaniu powierzchni dolomitu. Dalsze badania są kontynuowane.

LITERATURA

1. B.M. Moudgil, T.V. Vasudevan, D. Ince, M. May, *Interf. Phen. in Biotechnol. and Mater. Proc.*, 7, 1988, 285.
2. P. Alvfors, G. Svedberg, *Chem. Engng. Science*, 43, 1988, 1183.
3. A. Meike, H.R. Wenk, M.A. O'Keefe, R. Gronsky, *Phys. Chem. Minerals*, 15, 1988, 427.
4. T.S. Dwalli, J.I. Szumjackij, *Zurn. Prikl. Chim.*, 4, 1988 730.
5. R.J. Reeder, W.A. Dollase, *American Mineralogist*, 74, 1989, 1159.
6. J. Aleksandrowicz, H. Duda, *U progu medycyny jutra*, PZWL, Warszawa, 1988, str. 134.
7. J. Aleksandrowicz, I. Gumowska, *Kuchnia i medycyna*, Wyd. Watra, Warszawa, 1990, str. 49.
8. B. Fischer, U. Fischer, *Patophysiology und Klinik*, 3, 1981, 249.
9. P. Staszczuk, *Patent PRL*, nr. 249886, 1988.
10. P. Staszczuk, B. Biliński, *Thermochimica Acta*, 122, 1987, 363.
11. B. Biliński, E. Chibowski, *Powder Technology*, 35, 1983, 39.
12. E. Chibowski, B. Biliński, A. Waksmundzki, W. Wójcik, *J. Colloid Interface Sci.*, 86, 1982, 559.
13. F.M. Nelsen, F.T. Eggertsen, *Anal. Chem.*, 30, 1958, 1387.
14. R. Otsuka, *Thermochimica Acta*, 100, 1986, 69.
15. H.G. Wiedemann, G. Bayer, *Thermochimica Acta*, 121, 1987, 479.
16. T. Paryjczak, *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, PWN, Warszawa, 1986, str. 168.
17. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Interfaces*, Interscience, New York, 1960, str. 263.
18. B. Biliński, *Chromatographia*, 25, 1988, 134.
19. P. Staszczuk, *Chromatographia*, 20, 1985, 724.

ABSTRAKT

Staszczuk P., Biliński B., Stefaniak E., Szymański E., Dobrowolski R., 1990. Investigations on the physicochemicals properties of domestic dolomites. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 22; 111-118 (Polish text).

The samples of dolomite were investigated by applying the differential thermal analysis and gas chromatography methods. The differential thermal analysis showed the two-step thermal decomposition of the investigated mineral. Adsorption isotherms of n-octane, toluene, and water were determined and the dispersion and non-dispersion components of free surface energy were calculated from the Bangham-Razouk equation. The determination of some metal content was also performed by means of AAS method. Adsorption properties of dolomite its solubility in various liquids after the thermal modification were investigated. An attempt of separation of syderite from dolomite was also performed.

СОДЕРЖАНИЕ

Стадхук П., Билински Б., Стефаниак Э., Шымански Э., Добровольски Р., 1990.
Физикохимические исследования домашних доломитов. Физикохимические
вопросы обогащения, 22; 111-118.

Проведено физикохимические исследования проб доломита методами
термального дифференциального анализа и газовой хроматографии.
Дериватографические измерения показали двукратное термическое расхождение
исследованного материала. Определены изотермы адсорпции *n*-октана,
толуола и воды а также значения дисперсионной и полярной компоненты
свободной поверхностной энергии из уравнения Бангема-Разука. Определено
содержание некоторых металлов в разных пробах доломита методом атомной
абсорбционной спектроскопии. Проведено термальную модификацию определяя
его адсорбционные свойства и растворимость в разных жидкостях. Проведено
тоже испытания отделения примесей сидерита в аспекте промышленного
применения доломита.