

Czas dysocjacji termicznej trzech dolomitów z różnych złóż

Time of thermal dissociation of three dolomites from different deposits

1. Wstęp

Dolomity, których czas dysocjacji termicznej był badany, pochodzą z trzech złóż: Ołdrzychowice, Brudzowice oraz Winna. Właściwości tych dolomitów są szczegółowo opisane w pracy (1). Przebieg dysocjacji termicznej próbek dolomitów badano w pionowym piecu elektrycznym w dwóch atmosferach gazowych: w powietrzu oraz w jego mieszaninie z CO₂. Na podstawie pomiarów zmian masy próbek oraz temperatur w geometrycznym środku próbki, jej poboczniczy i górnej podstawie, wyznaczono temperaturę dekarbonatyzacji trzech dolomitów. Uzyskane wyniki stanowią zbiór danych, które będą wykorzystane do opracowania modelu matematycznego wyznaczania czasu dysocjacji dolomitu (2, 3).

2. Przygotowanie próbek

Do badań przygotowano próbki z dolomitów w kształcie walców o średnicy 50 mm i wysokości 50 mm. W każdej próbce przygotowano stanowiska do zamocowania termoelementów, których rozmieszczenie pokazano na rysunku 1.

Tablica 1 / Table 1

WYMIARY PRÓBEK DOLOMITÓW WRAZ Z WYZNACZONYMI PRZEDZIAŁAMI UFNOŚCI.

PRÓBKI DO BADAŃ DYSOCJACJI W POWIETRZU

DIMENSIONS OF DOLOMITE SAMPLES TOGETHER WITH THE DESIGNATED CONFIDENCE INTERVALS. SAMPLES FOR TESTING DISSOCIATION IN THE AIR

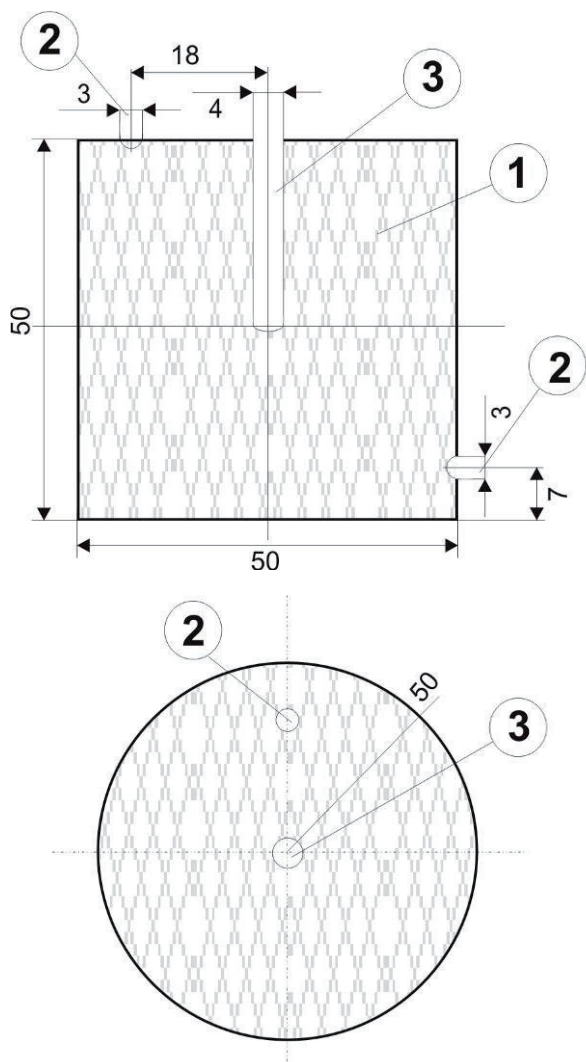
Dolomit/Dolomite	Średnica/Diameter D, mm	Wysokość/High H, mm	Stosunek średnicy do wysokości Diameter to high ratio D/H
Ołdrzychowice	49,298 ± 0,17	49,418 ± 0,86	0,998
Brudzowice	49,510 ± 0,39	49,839 ± 0,62	0,993
Winna	49,554 ± 0,16	49,253 ± 0,78	1,006
Próbki do badań dysocjacji w mieszaninie powietrza i 45,16% (obj.) CO ₂ Samples for dissociation in the mixture of air and in 45.16% (vol.) of CO ₂			
Ołdrzychowice	49,188 ± 0,19	49,309 ± 0,34	0,998
Brudzowice	49,671 ± 0,29	49,765 ± 0,61	0,998
Winna	49,540 ± 0,04	49,523 ± 0,67	1,000

1. Introduction

Dolomites, which time of thermal dissociation was measured, come from three deposits: Ołdrzychowice, Brudzowice and Winna. Properties of these dolomites are described in detail in the paper (1). The process of thermal dissociation of dolomite samples was tested in the vertical electric furnace in two gaseous atmospheres: in the air and in its mixture with the CO₂. On the basis of the measurements of sample mass and temperature at the geometric centre of the sample, the side surface and the top base, the temperature of three dolomites decarbonisation was determined. Obtained results create set of data that will be used in development of the mathematical model for designation of dolomite dissociation time (2, 3).

2. Preparation of samples

The testing samples were prepared from the dolomite in the form of cylinders with a diameter of 50 mm and a height of 50 mm. For each sample a station for attachment of thermocouples was prepared, the arrangement of which is presented in Figure 1.



Rys. 1. Rozmieszczenie termoelementów w próbce dolomitu: 1 – próbka walcowa, 2 – miejsce pomiaru temperatury górnej podstawy próbki oraz poboczniczy, 3 – pomiar temperatury w geometrycznym środku próbki.

Fig. 1. The distribution of thermocouples in dolomite sample: 1 – cylinder sample, 2 – the location of measurement point of the temperature of top base and side surface, 3 – the temperature measurement in the geometric sample centre.

Próbki przed pomiarami przetrzymywano w powietrzu, w stałej temperaturze 25°C i wilgotności względnej 50%. Wyznaczono z dużą dokładnością wymiary próbek, wykonując pomiary suwmiarką elektroniczną o błędzie wskazań $\Delta = \pm 0,02$ mm (tablica 1). Przedziały ufności pomiarów określono na podstawie statystyki t-Studenta (4), przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Badania dekarbonatyzacji przeprowadzono na 6 próbkach każdego dolomitu, przy czym pomiary wykonywano w atmosferze powietrza oraz drugi raz w mieszaninie powietrza i 45,16% (obj.) ditlenku węgla.

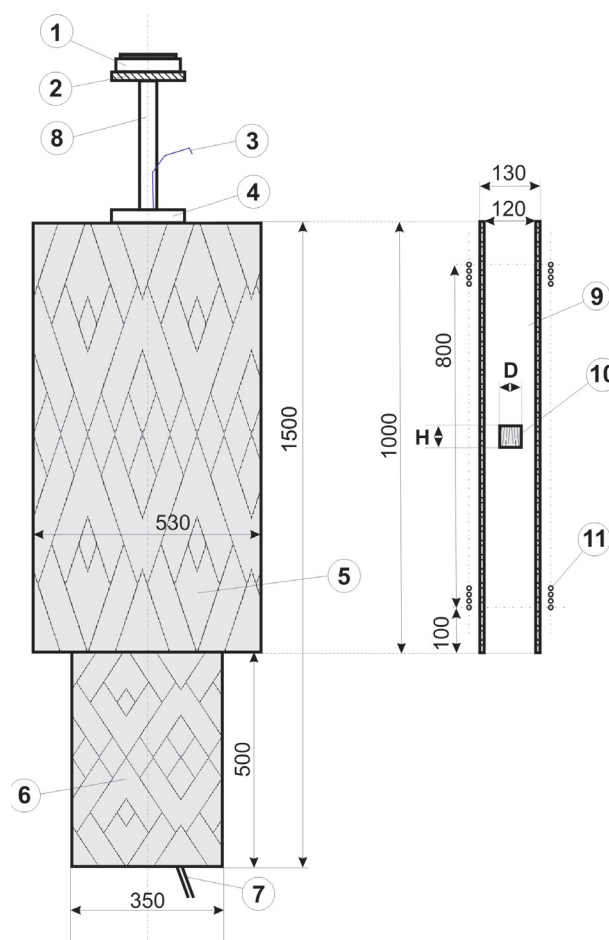
3. Stanowisko badawcze

Dekarbonatyzację prowadzono w pionowym piecu elektrycznym, przedstawionym schematycznie, wraz z geometrią pionowej komory grzewczej, na rysunku 2 (5).

Samples before measurement were kept in air at a constant temperature of 25° C and relative humidity of 50%. Dimensions of samples were determined with high accuracy by performing measurements with electronic caliper with reading error of $\Delta = \pm 0.02$ mm (Table 1). The confidence intervals were determined from measurements of t-Student statistics (4), at a given level of significance $\alpha = 0.05$. Decarbonisation examination was performed on six samples of each dolomite, in an air atmosphere measurements as well as second time in a mixture of air and 45.16% (vol.) of carbon dioxide.

3. The test stand

Decarbonisation was carried in vertical electric kiln, presented in a diagram together with the geometry of the vertical heating chamber, Fig. 2 (5).



Rys. 2. Pionowy, elektryczny piec rurowy do dekarbonatyzacji próbek:

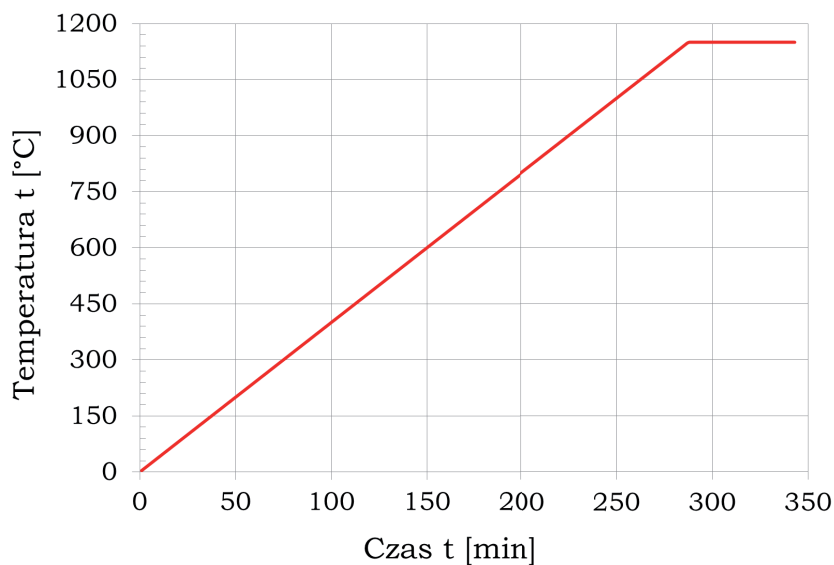
1 – waga Radwag PS 4500.3Y, 2 – przeciwwstrząsowa podstawa wagi, 3 – przewody kompensacyjne termoelementów, 4 – zamknięcie części roboczej pieca, 5 – część robocza pieca, 6 – podgrzewacz mieszanki gazów, 7 – wlot mieszanki gazów, 8 – ramię wagi, 9 – pionowa komora grzewcza, [mm], 10 – badana próbka dolomitu, 11 – spirala grzewcza wykonana z kanthalu APM.

Fig. 2. Vertical electric tubular kiln:

1 – balance Radwag PS 4500. 3Y, 2 – anti-shake base, 3 – compensation wirings of thermocouples, 4 – closure of the kiln working part, 5 – working kiln part, 6 – heater of gas mixture, 7 – the gas mixture inlet, 8 – the balance arm, 9 – vertical heating chamber, [mm], 10 – dolomite sample, 11 – heating coil made of Kanthal APM.

Komora grzewcza pieca jest nagrzewana oporowo, z szybkością 4°C/min do temperatury 1100°C. Krzywą wzrostu temperatury pieca pokazano na rysunku 3.

Zważoną próbkę umieszczano w koszu ramienia wagi (pozycja 8 na rysunku 2) oraz mocowano termoelementy we wgłębieniach. Po ustabilizowaniu wskazania wagi piec podnoszono do góry za pomocą pionowego układu jezdnego, do ustalonego położenia próbki w środku komory grzewczej. Następnie komorę grzewczą pieca zamyka się od góry (4 na rysunku 2). Do pomiaru zmian masy próbki zastosowano wagę Radwag PS 4500.3Y o dokładności odczytu $\pm 0,01$ g (1 na rysunku 2). Obciążenie maksymalne wagi wynosi 4500 g, przy czym masa ramienia wagi z koszem, w którym umieszczana była próbka nie przekraczała 1500 g. Masa przygotowanych próbek wynosiła około 270 g. Przez wlot (pozycja 7 na rysunku 2) do podgrzewacza podawany jest strumień powietrza ze sprężarki lub mieszanina powietrza i ditlenku węgla z butli. Strumienie powietrza i ditlenku węgla mierzono rotametrami, o maksymalnym przepływie do 0,3 m³/s, ciśnieniu standardowym 1,013 bar i w temperaturze standardowej 293 K. Na wylocie z podgrzewacza powietrze lub mieszanina gazowa ma temperaturę wynoszącą około 450°C. Podgrzane powietrze lub mieszanina gazowa wpływa do pionowej komory grzewczej. Zawartość CO₂ w mieszaninie gazów, uchodzących z komory pieca, mierzono analizatorem z detektorem IR – GNL 500F, firmy Shanghai Electronic Science & Technology Co.



Rys. 3. Krzywa nagrzewania pieca.

Fig. 3. Furnace heating curve.

Układ podawania mieszaniny gazów oraz pomiaru stężenia ditlenku węgla pokazano na rysunku 4. Próbkę mieszaniny gazów pobierana jest z wnętrza pieca przez gorący tor i układ pompujący (4 i 7 na rysunku 4), a następnie przez chłodnicę (pozycja 5 na rysunku 4) podawana do analizatora. Zakres pomiarowy analizatora: 0 – 100%, rozdzielczość 0,1%. Analogowy sygnał analizatora podawany jest do układu rejestrującego.

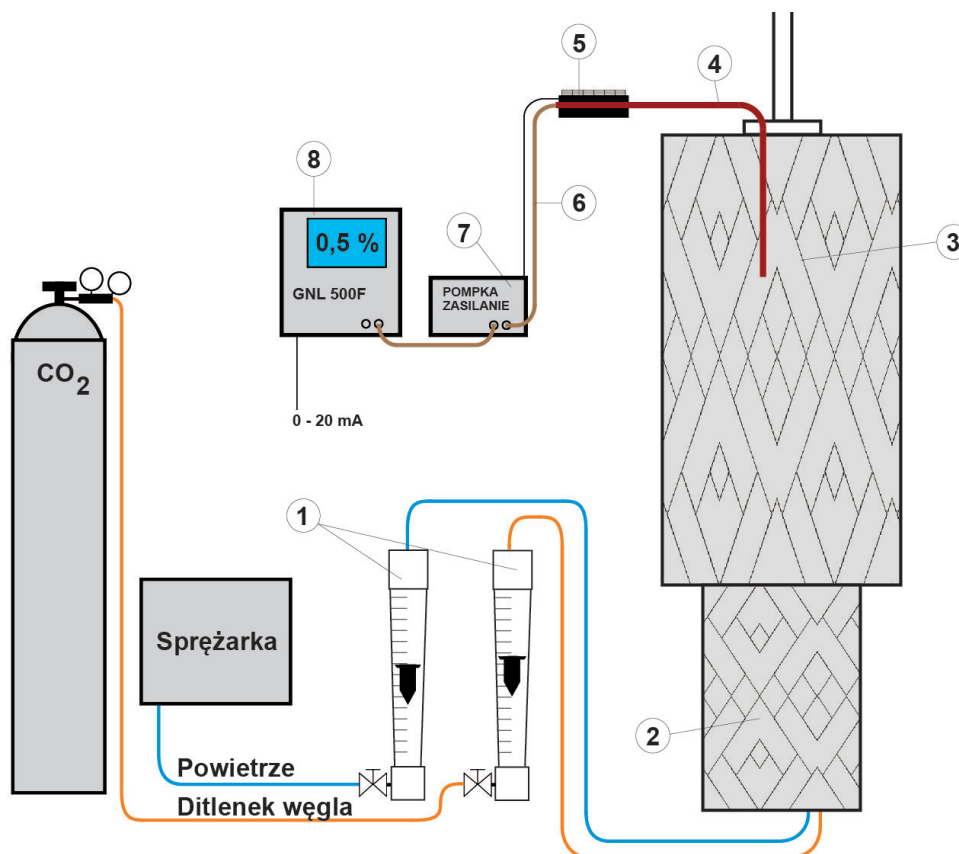
The heating chamber of the kiln is heated resistively at the rate of 4°C/min to a temperature of 1100°C. Furnace temperature rise curve is shown in Fig. 3.

A weighted sample was placed in a basket of arm of the balance (item 8 in Fig. 2) and thermocouples were fixed in the recesses. Once the mass indication stabilized, furnace was raised with the use of vertical sliding system to the determined position of the sample, inside the heating chamber. Subsequently, the heating chamber is closed from the top (item 4 in Fig. 2). Measuring of changes in mass of the sample was performed with Radwag PS 4500.3Y balance, with readability of ± 0.01 g (item 1 in Fig. 2). Maximum load weight amounts to 4500g, while the mass of the arm of the mass with a basket, in which the sample was placed, does not exceed 1500 g. Mass of prepared samples amounted to approximately 270 g. Through the inlet (item 7 in Fig. 2) air flow from a compressor or a mixture of air and carbon dioxide from the cylinder is fed to the heater. Streams of air and carbon dioxide were measured with rotameters, with a maximum flow of 0.3 m³/s, the standard pressure of 1.013 bar and a standard temperature of 293 K. At the outlet of the heater, air or gas mixture has a temperature of approximately 450°C. The heated air or gas mixture flows into a vertical heating chamber. The CO₂ content in the mixture of gases, released from the kiln chamber, was measured with analyser equipped with a IR detector - GNL 500F, made by Shanghai Electronic Science & Technology Co.

The system for gas delivery and for the measurement of carbon dioxide concentration is shown in Fig. 4. A sample of the gas mixture is drawn from the furnace by the hot circuit and the pump unit (items 4, 7 in Fig. 4) and then through the condenser (item 5 in Fig. 4), is fed to the analyser. The measuring range of the analyser: 0 - 100%, resolution 0.1%. The analogue signal of the analyser is supplied to the recording system.

To measure the surface temperature of the samples contact method was used. The thermocouple is placed in a 2 mm recess (item 2 in Fig. 1) contacting the surface of the cylinder and the upper base. In contrast, a thermocouple to measure the temperature at the geometric centre of the sample is located therein (item 3 in Fig. 1). For temperature measuring the thermocouples PtRhPt were used. The recesses in the sample are sealed from the outside with ceramic-covered thermocouples.

The results of dolomite decarbonisation temperature measurements are subject to systematic error of determining this temperature. Due to the chosen method for measuring the surface temperature of the sample, it can be concluded that the error source is a contact of thermocouple with the surface of the sample, heat conduction through thermocouple and other factors associated with the meter.



Rys. 4. Układ podawania mieszaniny gazów do komory pieca oraz pomiaru CO₂ w mieszaninie gazów wychodzących z pieca: 1 – rotametry, 2 – podgrzewacz mieszaniny gazów, 3 – komora grzewcza, 4 – gorący tor poboru próbki gazów wychodzących, 5 – chłodnica, 6 – zimny tor poboru, 7 – układ pompująco-zasilający, 8 – analizator ditlenku węgla.

Fig. 4. The system of gas delivery to the furnace chamber and of the measurement of CO₂ in the gas mixture leaving the furnace: 1 – rotameters, 2 – gas mixture heater, 3 – heating chamber, 4 – hot circuit sampling discharged gas, 5 – cooler, 6 – cold sample circuit, 7 – Pumping and power supply system, 8 – carbon dioxide analyzer.

Do pomiaru temperatury powierzchni próbek użyto metody stykowej. Termoelement umieszczony jest w 2 mm wgłębieniu (2 na rysunku 1), stykając się z powierzchnią poboczniczy walca oraz górną podstawą. Natomiast termopara do pomiaru temperatury w geometrycznym środku próbki jest w nim ulokowana (pozycja 3 na rysunku 1). Do pomiaru stosowano termoelementy PtRhPt. Wgłębienia w próbce uszczelniano od zewnątrz ceramiczną osłoną termoelementów.

Wyniki pomiarów temperatury dekarbonatyzacji dolomitów są obciążone błędem systematycznym wyznaczania tej temperatury. Ze względu na wybraną metodę pomiaru temperatury powierzchni próbki można stwierdzić, że źródłem błędów jest styk spoiny termoelementu z powierzchnią próbki, przewodzenie ciepła przez termoelement i inne czynniki związane z tym miernikiem.

W układzie pomiarowo-rejestrującym przedstawionym na rysunku 5 zastosowano przemysłowy rejestrator danych MPI-C, firmy Metronic. Zastosowanie rejestratora pozwoliło na połączenie wszystkich sygnałów zbieranych podczas pomiaru i zapewnienie niezawodności rejestracji wyników pomiarowych. Natomiast chwilowe wyniki pomiarów widoczne były na ekranie komputera, co pozwalało na obserwację przebiegu dysocjacji próbki oraz sterowanie rejestracją.

In the measurements and data acquisition system shown in Fig. 5 industrial data recorder MPI-C produced by Metronic was used. Using the recorder allowed to combine all the signals collected during the test and to ensure the reliability of recording the measurement results. In contrast, the instantaneous measurement results were seen on the computer screen, allowing the observation of the dissociation of the sample development and control of recording process.

4. Experimental results

Dissociation of the sample lasted until its stabilization, and subsequently administration of gases and heating of the oven were turned off. The sample was cooled to ambient temperature together with the furnace. After cooling, the sample was weighed and measured in diameter and height. The results of the sample shrinkage and mass loss are given in Table 2.

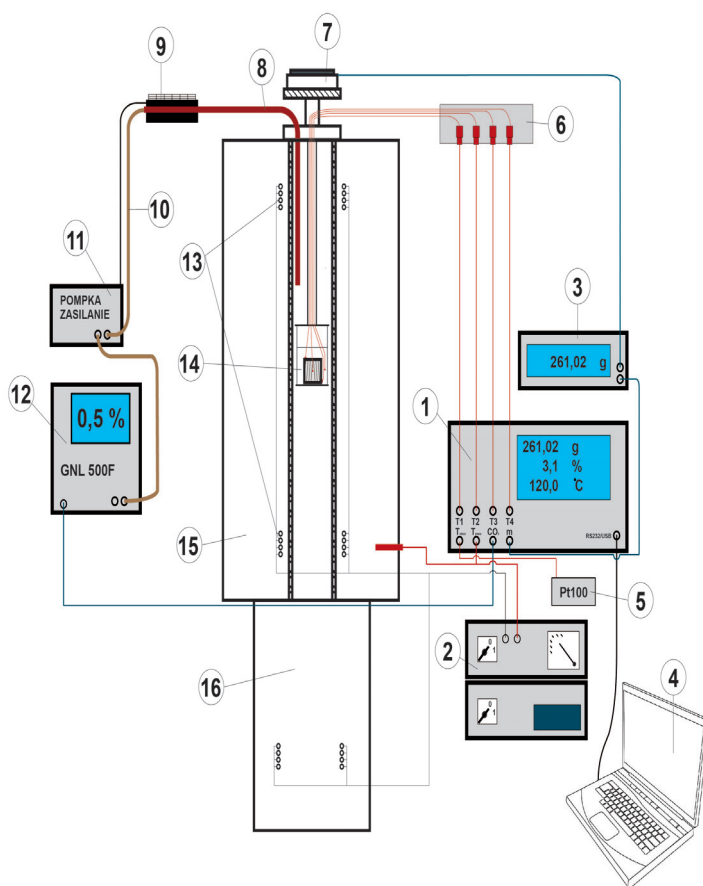
The compact, crystalline dolomite Oldrzychowice without the clay minerals inclusions, after decarbonisation process showed a few cracks and has expanded. In contrast, Brudzowice and Winna dolomite samples are showing shrinkage. The measured mass

Tablica 2 / Table 2

WYMIARY PRÓBEK PO DYSOCJACJI WRAZ Z WYZNACZONYMI PRZEDZIAŁAMI UFNOŚCI ORAZ SKURCZ I UBYTEK MASY PRÓBEK. PRÓBKU PO DYSOCJACJI W POWIETRZU

DIMENSIONS OF DOLOMITE SAMPLES TOGETHER WITH THE DESIGNATED CONFIDENCE INTERVALS AND SHRINKAGE AND MASS LOSS OF SAMPLES. SAMPLES AFTER DISSOCIATION IN THE AIR

Dolomit/Dolomite	Średnica/Diameter D, mm	Wysokość/High H, mm	Stosunek D/H ratio	Skurcz/Shrinkage, %	Ubytek masy Weight loss, %
Odrzychowice	48,818 ± 0,17	49,045 ± 0,90	0,995	+0,86	45,57
Brudzowice	49,049 ± 1,85	50,059 ± 0,65	0,980	0,25	47,83
Winna	49,666 ± 0,15	49,179 ± 0,51	1,010	0,04	46,35
Próbki po dysocjacji w mieszaninie powietrza i 45,16% (obj.) CO ₂ Samples after dissociation in the mixture of air and in 45.16% (vol.) of CO ₂					
Odrzychowice	48,830 ± 0,15	48,972 ± 0,52	0,997	+0,71	44,86
Brudzowice	49,914 ± 0,31	49,690 ± 0,76	1,005	0,17	47,68
Winna	49,928 ± 0,16	49,677 ± 0,61	1,005	0,55	46,03



Rys. 5. Układ pomiarowo-rejestrujący stanowiska badawczego: 1 – rejestrator MPI-C-8 Metrom, 2 – układ zasilania i sterowania układem grzewczym, 3 – panel operatorski wagi, 4 – komputer przenośny do nadzoru nad procesem, 5 – czujnik temperatury otoczenia, 6 – tablica przyłączeniowa termoelementów, 7 – waga PS 4500.3Y, 8 – gorący tor próbki gazowej, 9 – chłodnica próbki gazowej, 10 – zimny tor, 11 – układ zasilająco-pompujący, 12 – analizator gazu GNL 500F, 13 – spirala grzewcza, 14 – próbka w komorze grzewczej z termoelementami, 15 – komora grzewcza pieca, 16 – podgrzewacz mieszaniny gazów.

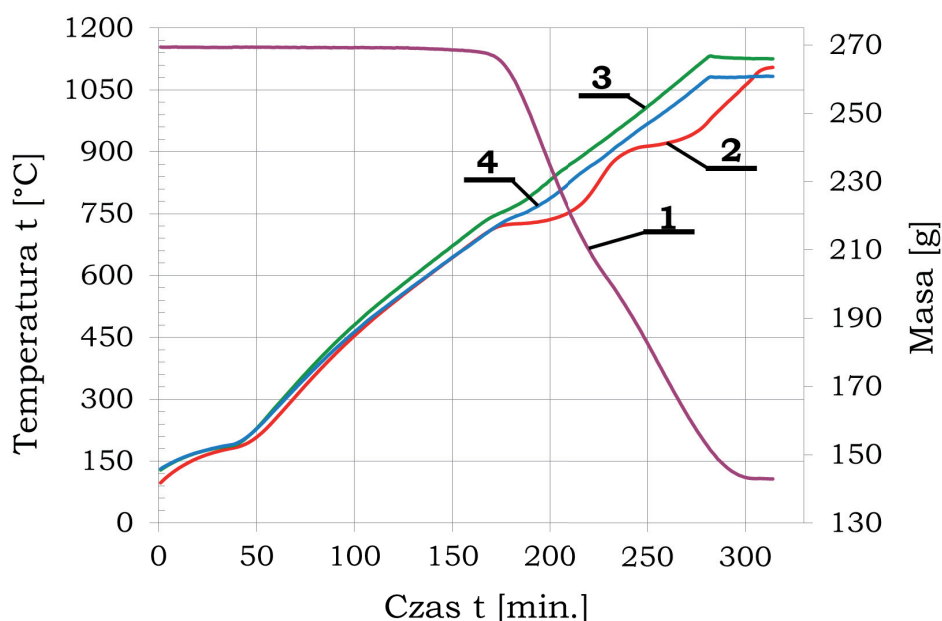
Fig. 5 Measuring and recording system of the testing stand: 1 - MPI-C-8 Metrom recorder, 2 - power supply and control of the heating system, 3 – weight operating panel, 4 - portable computer to supervise the process, 5 - ambient temperature sensor, 6 – connection panel, 7 - PS 4500.3Y weight, 8 – hot circuit of gas sample, 9 – gas sample cooler, 10 – cold circuit, 11—power supply and control system, 12 – gas analyzer GNL 500F, 13 – heating spiral, 14 – sample in heating chamber with thermocouples, 15 – furnace heating chamber, 16 – gas mixture heater.

loss of the samples are consistent with the results of chemical analysis given in (1).

Examples of the results of measurement of the mass of the sample and the temperature in its geometrical centre and of the top base are shown in Figure 6 for the Odrzychowice dolomite sample. The sample was tested in the air atmosphere. Mass change curve [1] in Fig. 6 shows a weak inflection associated with the end of the dissociation of magnesium carbonate, and then proceed to the decomposition of calcium carbonate. When the temperature reached about 730°C the temperature rise curve [2] in a function of time shows a significantly greater inflection, then rises again to establish the second inflection at about 910°C. It is related to the decomposition of CaCO₃. The beginning of MgCO₃ dissociation matches the data reported by Butt and Timaszew (6), who determined this temperature at 730°C - 760°C. Curves [3] and [4] show the temperature changes of the sample surface and in their course visible are also weak inflection, resulting from dissociation of the sample.

An example of a temperature curve at the geometric centre of the sample and the concentration of carbon dioxide in the gas mixture, leaving the furnace chamber, is shown in Fig.7. On the curve 2, there are two maximum concentrations of CO₂: the first one amounts to approximately 5.6 % and the second of approximately 4.3%. The increase in CO₂ concentration can be correlated with inflections at the temperature increasing curve, as shown in Fig. 7 by dashed vertical lines. The first maximum is associated with dissociation of magnesium carbonate, the second with the dissociation of calcium carbonate.

Figure 8 shows the thermal dissociation curve of the Odrzychowice dolomite sample. The starting point for the thermal dissociation was assumed to be the mo-



Rys. 6. Krzywe dysocjacji termicznej próbki dolomitu Odrzychowice w atmosferze powietrza: 1 – zmiany masy próbki, 2 – temperatura geometrycznego środka próbki, 3 – temperatura górnej podstawy, 4 – temperatura pobocznicy próbki.

Fig. 6. Thermal dissociation curves of Odrzychowice dolomite sample in the air atmosphere: 1 – changes in sample weight, 2 – geometric centre of the sample temperature, 3 – top base temperature, 4 – sample side surface temperature.

4. Wyniki doświadczaIne

Dysocjację próbki prowadzono do chwili ustabilizowania się jej masy, po czym wyłączano podawanie gazów oraz nagrzewanie pieca. Próbkę chłodzono do temperatury otoczenia wraz z piecem. Po ochłodzeniu próbkę ważono oraz wykonywano pomiary średnicy i wysokości. Wyniki skurczu próbki oraz ubytku masy podano w tablicy 2.

Zwarty, krystaliczny marmur dolomitowy Odrzychowice, pozbawiony wtrąceń ilastych, po procesie dekarbonatyzacji wykazywał nieliczne spękania oraz uległ ekspansji. Natomiast próbki dolomitów Brudzowice oraz Winna uległy skurczowi. Zmierzone ubytki masy próbek są zgodne z wynikami analiz chemicznych podanych w (1).

Przykładowe wyniki pomiaru masy próbki oraz temperatur w jej geometrycznym środku, górnej podstawie próbki i pobocznicy próbki są pokazane na rysunku 6 dla próbki dolomitu Odrzychowice. Badanie przeprowadzono w atmosferze powietrza. Krzywa zmian masy [1] na rysunku 6 wykazuje słabe przegięcie związane z zakończeniem dysocjacji węglanu magnezu, aby następnie rejestrować rozkład węglanu wapnia. Po osiągnięciu temperatury około 730°C krzywa przyrostu temperatury [2] w funkcji czasu wykazuje znacznie większe przegięcie, po czym ponownie wzrasta aby wykazać drugie przegię-

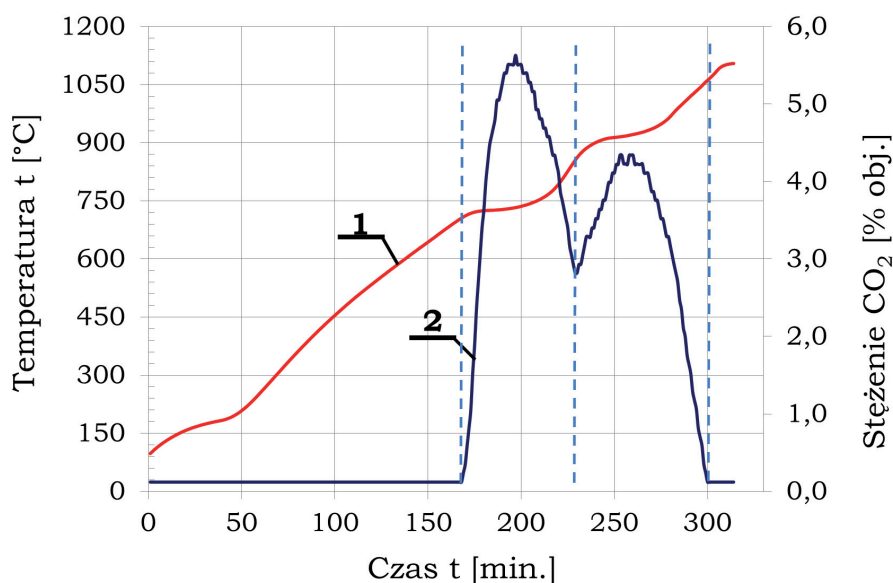
ment, when the mass of the sample was reduced by 0.1 g from the average determined in the upper section the sample mass Tablica 4. Czasy dysocjacji próbek dolomitów τ_g , przeliczone na 1 g początkowej masy próbki

change curve, during the period of 10 minutes. The end of the dissociation was assumed to be the moment, when 10-minutes average in the horizontal part of the curve in its last section differ at most by 0.1 g of the following average of next 10 minute section, wherein the accepted delay between these points amounted to 5 minutes. In this way the beginning and end time of samples dissociation were set.

5. Test results overview

For each of the tested dolomites, six measurements of sample decarbonisation time τ in the air and six measurements of the sample in the mixture of air and carbon dioxide were executed. Obtained results

are presented in Table 3. In order to determine the confidence intervals of decarbonisation time of dolomite samples, from t-Student distribution tables the critical value $t_{\alpha=0,05; df=5} = 2,571$ for two-sided test was taken.



Rys. 7. Zmiany stężenia ditlenku węgla w komorze pieca podczas dysocjacji termicznej próbki dolomitu Odrzychowice w atmosferze powietrza; 1 – temperatura geometrycznego środka próbki, 2 – stężenie ditlenku węgla w komorze pieca.

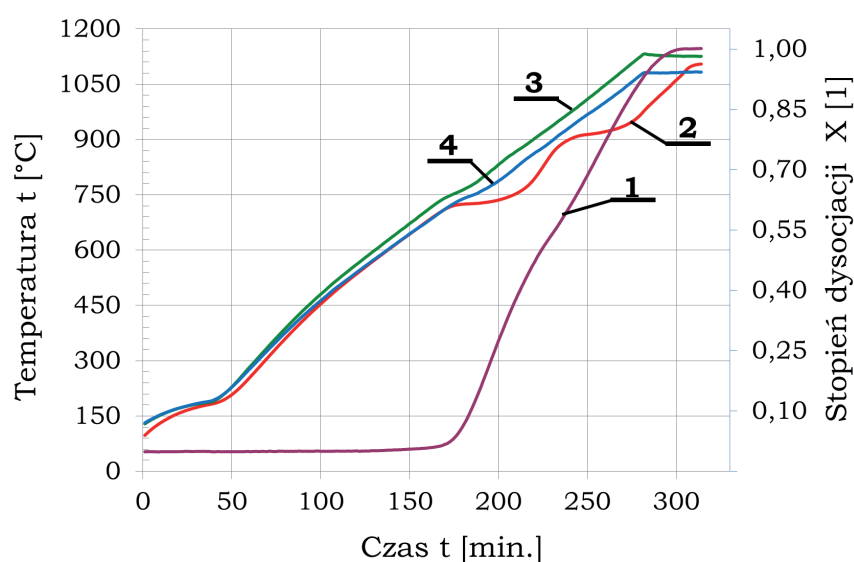
Fig. 7. Changes in the concentration of carbon dioxide in the furnace chamber during the thermal dissociation of Odrzychowice dolomite sample in the air atmosphere; 1 – the temperature of the geometric centre of the sample, 2 – carbon dioxide concentration in the kiln chamber.

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI POMIARÓW MASY PRÓBEK I CZASU DYSOCJACJI TERMICZNEJ WRAZ Z PRZEDZIAŁAMI UFNOŚCI

RESULTS OF SAMPLES MASS MEASUREMENTS AND THE THERMAL DISSOCIATION TIME WITH CONFIDENCE INTERVALS

Pomiar Measurements	Dolomit/Dolomite					
	Odrzychowice		Burdzowice		Vision	
	m, g	τ , min.	m, g	τ , min.	m,g	τ ,min.
Próbki po dysocjacji w powietrzu / Samples after dissociation in the air						
1	269,29	168	262,77	188	269,16	185
2	257,28	163	262,94	180	271,70	193
3	255,26	168	256,37	182	269,03	181
4	263,12	182	263,31	198	254,90	178
5	269,19	166	260,91	183	258,70	180
6	265,29	175	263,14	203	260,00	175
Przedział ufności Confidence intervals	263,24 ± 6,22	170,3 ± 7,3	261,57 ± 2,83	189,0 ± 9,9	263,92 ± 7,24	182,0 ± 6,6
Próbki po dysocjacji w mieszaninie powietrza i 45,16% (obj.) CO ₂ Samples after dissociation in the mixture of air and in 45.16% (vol.) of CO ₂						
1	262,41	181	266,69	212	269,05	188
2	262,09	187	252,67	215	258,85	191
3	265,67	174	266,61	206	269,72	189
4	262,30	182	256,68	209	263,94	185
5	260,58	184	266,28	217	263,79	193
6	263,20	174	270,25	222	265,38	191
Przedział ufności Confidence intervals	262,71 ± 1,77	180,3 ± 5,6	263,20 ± 7,22	213,5 ± 6,0	265,12 ± 4,18	189,5 ± 3,0



Rys. 8. Krzywe dysocjacji termicznej próbki dolomitu Odrzychowice w powietrzu; 1 – stopień dysocjacji termicznej, 2 – temperatura w geometrycznym środku próbki, 3 – temperatura górnej podstawy, 4 – temperatura poboczniczy próbki.

Fig. 8. Thermal dissociation curves of Odrzychowice dolomite sample in the air atmosphere: 1 – degree of thermal dissociation, 2 – geometric centre of the sample temperature, 3 – top base temperature, 4 – sample side surface temperature.

cie w temperaturze około 910°C. Jest ono związane z rozkładem CaCO₃. Początek dysocjacji MgCO₃ zgadza się z danymi Butta i Timaszewa (6), którzy tę temperaturę określają na 730°C - 760°C. Krzywe (3) i (4) pokazują zmiany temperatury powierzchni próbki

The shortest dissociation time was obtained for dolomite samples from Odrzychowice, both for samples examined in the air atmosphere and in the mixture of air and carbon dioxide. Dolomite samples dissociation times based on 1 g of the initial mass of the sample are summarized in Table 4.

Different dissociation times of dolomite samples shown in Table 4 confirm the results of the analysis of variance (4) of dolomite decarbonisation time dependent on its origin, and thus on the chemical composition, microstructure and texture of pores both in dolomite and in burned dolomite. In the presented study, analysis of variance model II was used due to the lack of reproducibility and of the ability to control the random factor associated with the properties and method of sampling.

What has been tested is the hypothesis H_0 subject to the equality of decarbonisation time, regardless of the type of dolomite: $H_0: \tau_1 = \tau_2 = \tau_3$, against the alternative hypothesis: $H_1: \tau_1 \neq \tau_2 \neq \tau_3$

From the F distribution tables, the critical value $F_{0.05; 2, 15} = 3.682$ was read. Comparison of the F value shown in Table 5 in both cases indicates the rejection of H_0 , because $F > F_{0.05; 2, 15}$. Thus, at the significance level $\alpha = 0.05$ it was determined, that sample decarbonisation times of different dolomites are different.

i w ich przebiegu zaznaczają się również słabe przegięcia, wynikające z dysocjacji próbek.

Przykładową krzywą temperatury w geometrycznym środku próbki oraz stężenie ditlenku węgla w mieszaninie gazów opuszczających komorę pieca pokazano na rysunku 7. Na krzywej 2 występują dwa maksima stężenia CO₂: pierwsze wynoszące około 5,6% oraz drugie wynoszące około 4,3%. Wzrost stężenia CO₂ można skorelować z przegięciami na krzywej wzrostu temperatury, co pokazano na rysunku 7 pionowymi liniami przerywanymi. Pierwsze maksimum jest związane z dysocjacją węglanu magnezu, drugie z dysocjacją węglanu wapnia.

Na rysunku 8 pokazano krzywą dysocjacji termicznej próbki dolomitu z Odrzychowic. Za punkt początkowy dysocjacji termicznej przyjmowano moment, gdy masa próbki była mniejsza o 0,1 g od średniej wyznaczonej na górnym odcinku krzywej zmiany masy próbki, w okresie 10 minut. Za koniec dysocjacji natomiast przyjęto moment, gdy 10 minutowa średnia z poziomej części wykresu w jego końcowym odcinku różniła się co najwyżej o 0,1 g od następnej średniej kolejnego 10 minutowego odcinka, przy czym przyjmowano opóźnienie pomiędzy tymi punktami wynoszące 5 min. W ten sposób wyznaczono czas początku i końca dysocjacji próbek.

5. Omówienie wyników badań

Dla każdego z badanych dolomitów wykonano sześć pomiarów czasu dekarbonatyzacji próbki τ w powietrzu oraz sześć pomiarów dla próbki w mieszaninie powietrza i ditlenku węgla. Otrzymane wyniki zamieszczono w tabelicy 3. W celu wyznaczenia przedziałów ufności czasu dekarbonatyzacji próbek dolomitów z tablic rozkładu t-Studenta odczytano wartość krytyczną statystyki $t_{\alpha=0,05; df=5} = 2,571$ dla testu dwustronnego.

Najkrótszy czas dysocjacji wykazały próbki dolomitu z Odrzychowic, zarówno dla serii próbek badanych w atmosferze powietrza jak i w mieszaninie powietrza i ditlenku węgla. Czasy dysocjacji próbek dolomitów w przeliczeniu na 1g początkowej masy próbek zestawione są w tabelicy 4.

Różne czasy dysocjacji próbek dolomitów zebrane w tabelicy 4 potwierdzają wyniki analizy wariancji (4) zależności czasu dekarbonatyzacji dolomitów od ich pochodzenia, a tym samym od składu chemicznego, mikrostruktury i tekstury porów zarówno w dolomicie, jak i powstałym wapnie dolomitowym. W przedstawionych badaniach zastosowano II model analizy wariancji, ze względu na brak powtarzalności i możliwości kontroli czynnika losowego, związanego z właściwościami i metodą pobierania próbek.

Tablica 4 / Table 4

CZASY DYSOCJACJI PRÓBEK DOLOMITÓW τ_g , PRZELICZONE NA 1 g POCZĄTKOWEJ MASY PRÓBK

DOLOMITE SAMPLES DISSOCIATION TIMES τ_g , BASED ON 1 g OF THE INITIAL MASS OF THE SAMPLE

Dolomit / Dolomite			
τ_g , min.	Odrzychowice	Brudzowice	Winna
Próbki po dysocjacji w powietrzu / Samples after dissociation in the air			
1	0,62	0,72	0,69
2	0,63	0,68	0,71
3	0,66	0,71	0,67
4	0,69	0,75	0,70
5	0,62	0,70	0,70
6	0,66	0,77	0,67
Średnia Average	0,65	0,72	0,69
Próbki po dysocjacji w mieszaninie powietrza i 45,16% (obj.) CO ₂ Samples after dissociation in the mixture of air and in 45.16% (vol.) of CO ₂			
1	0,69	0,79	0,70
2	0,71	0,85	0,74
3	0,65	0,77	0,70
4	0,69	0,81	0,70
5	0,71	0,81	0,73
6	0,66	0,82	0,72
Średnia Average	0,69	0,81	0,71

Tablica 5 / Table 5

ANALIZA WARIANCJI CZASÓW DEKARBONATYZACJI PRÓBEK DOLOMITÓW τ_g , PRZELICZONYCH NA 1 g POCZĄTKOWEJ MASY PRÓBK

ANALYSIS OF VARIANCE OF DOLOMITE SAMPLES DISSOCIATION TIMES τ_g , BASED ON 1 g OF THE INITIAL MASS OF THE SAMPLE

Źródła zmienności Sources of variation	SK	df	Oszacowanie wariancji Estimation of variance	F
Próbki po dysocjacji w powietrzu / Samples after dissociation in the air				
ogólna / general	0,0274	17		12,319
międzygrupowa / intergroup	0,0171	2	0,0085	
błąd/error	0,0104	15	0,0007	
Próbki po dysocjacji w mieszaninie powietrza i 45,16% (obj.) CO ₂ Samples after dissociation in the mixture of air and in 45.16% (vol.) of CO ₂				
ogólna / general	0,0592	17		49,765
międzygrupowa / intergroup	0,0515	2	0,0257	
błąd / error	0,0077	15	0,0005	

In the following Table 6, dissociation times τ_g were presented, based on 1g of the dolomite sample from Odrzychowice tested in the air and in the mixture of air and 45.16% of carbon dioxide. Analysis of variance was performed to determine the effect of composition of the gas mixture, in which the dolomite samples are decarbonised, for the time of decarbonisation.

What has been tested is the hypothesis H_0 on the equality of decarbonisation times:

Testowaniu podlega hipoteza H_0 o równości czasów dekarbonatyzacji, bez względu na rodzaj dolomitu: $H_0: \tau_1 = \tau_2 = \tau_3$, wobec hipotezy alternatywnej: $H_1: \tau_1 \neq \tau_2 \neq \tau_3$

Z tablic rozkładu F odczytano wartość krytyczną $F_{0,05; 2, 15} = 3,682$. Porównanie wartości F z tablicy 5 w obu przypadkach wskazuje na odrzucenie H_0 , gdyż $F > F_{0,05; 2, 15}$. Zatem wykazano na poziomie istotności $\alpha = 0,05$, że czasy dekarbonatyzacji próbek różnych dolomitów są różne.

W kolejnej tablicy 6 pokazano czasy dysocjacji τ_g , w przeliczeniu na 1 g próbki dolomitu z Odrzychowic, zmierzone w powietrzu oraz w mieszaninie powietrza i 45,16% ditlenku węgla. Przeprowadzono analizę wariancji w celu stwierdzenia wpływu składu mieszaniny gazów, w których dekarbonatyzowane są próbki dolomitów, na czas dekarbonatyzacji.

Testowaniu podlega hipoteza H_0 o równości czasów dekarbonatyzacji:

$H_0: \tau_1 = \tau_2$, wobec hipotezy alternatywnej: $H_1: \tau_1 \neq \tau_2$

Z tablic rozkładu F odczytano wartość krytyczną $F_{0,05; 1, 10} = 4,965$. Porównanie wartości F pokazanej w tablicy 7 wskazuje na odrzucenie hipotezy H_0 , gdyż $F > F_{0,05; 1, 10} = 4,965$. Zatem wykazano na poziomie istotności $\alpha = 0,05$, że czasy dekarbonatyzacji próbek tego samego dolomitu zależą od stężenia ditlenku węgla w mieszaninie gazów, w której dekarbonatyzowane są próbki.

Obserwowane pęknięcia na powierzchni zdekarbonatyzowanych próbek dolomitu z Winnej oraz Brudzowic są mniej liczne, jednak o większej rozwartości szczelin, w porównaniu z pęknięciami próbki dolomitu z Odrzychowic. Przyczyny pęknięć są następujące:

- uwalnianie ditlenku węgla z dolomitu, co powoduje około 47% ubytku masy,
- naprężenia termiczne powstające na skutek nagrzewania próbek podczas dysocjacji termicznej dolomitów,
- niejednorodność dolomitu.

Powstałe spękania są drogą szybkiej dyfuzji ditlenku węgla z objętości próbki do otoczenia.

Zastosowana w drugiej serii badań atmosfera, złożona z mieszaniny powietrza i ditlenku węgla, w komorze pieca spowodowała wydłużenie czasu dysocjacji próbek średnio o 10 minut w przypadku dolomitów z Odrzychowic oraz Winnej i o około 20 minut dla dolomitu z Brudzowic. Efekt ten jest spowodowany większym ciśnieniem parcjalnemu ditlenku węgla, a co za tym idzie spowolnienia procesu dysocjacji. Natomiast wprowadzenie ditlenku węgla w mieszaninie gazów do komory pieca nie spowodowało zmian w kolejności czasu dysocjacji próbek trzech dolomitów. Dolomit Odrzychowice wykazał i w tych warunkach najkrótszy czas dysocjacji, a dolomit Brudzowice najdłuższy.

Tablica 6 / Table 6

CZAS DYSOCJACJI DOLOMITU OŁDRZYCHOWICE τ_g , PRZELICZONY NA 1 g PRÓBK, OZNACZANY W MIESZANINIE POWIETRZA I 45,16% OBJ. DITLENKU WĘGLA

OŁDRZYCHOWICE DOLOMITE DISSOCIATION TIME τ_g , BASED ON 1 g SAMPLE PROCESSED IN A MIXTURE OF AIR AND 45.16% VOL. CARBON DIOXIDE

τ_g , min.	powietrze / air	mieszanina powietrza i CO ₂ mixture of air and CO ₂
1	0,62	0,69
2	0,63	0,71
3	0,66	0,65
4	0,69	0,69
5	0,62	0,71
6	0,66	0,66
Średnia Average	0,65	0,69

Tablica 7 / Table 7

Analiza wariancji czasu dekarbonatyzacji dolomitu Odrzychowice τ_g , przeliczonego na 1 g próbki dolomitu

Analysis of the variance of dissociation time of dolomite form Odrzychowice τ_g , based on 1g of the dolomite sample

Źródła zmienności Sources of variation	SK	df	Oszacowanie wariancji Estimation of variance	F
ogólna / general	0,0113	11		6,870
międzygrupowa intergroup	0,0046	1	0,0046	
błąd / error	0,0067	10	0,0007	

$H_0: \tau_1 = \tau_2$, against the alternative hypothesis: $H_1: \tau_1 \neq \tau_2$

From the F distribution tables, the critical value $F_{0,05; 1, 10} = 4.965$ was read. Comparison of the F value demonstrated in Table 7 in indicates the rejection of H_0 , because $F > F_{0,05; 1, 10} = 4.965$. Thus, at the significance level $\alpha = 0.05$ it was determined, that sample decarbonisation times of the same dolomite depend on the carbon dioxide concentration in the mixture of gases, in which the samples are decarbonised.

The observed cracks in the surface of decarbonised dolomite samples from Brudzowice and Winna are less numerous, but of width of slots, as compared to the cracks of dolomite sample from Odrzychowice. The causes of the cracks are as follows:

- release of carbon dioxide from dolomite, what causes about 47% mass loss,
- the thermal stress generated due to the heating of the samples during the thermal dissociation of dolomites,
- inhomogeneity of dolomites.

Formed cracks are the track of rapid diffusion of carbon dioxide from the volume of the sample to the environment.

6. Wnioski

Wyniki pomiarów i obliczeń pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- czas dekarbonatyzacji próbek badanych dolomitów zależy od rodzaju dolomitu, w związku z jego charakterystyczną mikrostrukturą i składem chemicznym;
- z badanych dolomitów najkrótszym czasem dysocjacji wyróżnił się najczystszy dolomit z Odrzychowic, a najdłuższym dolomit Brudzowice;
- krzywe stopnia dysocjacji termicznej próbek dolomitów mają kształt zbliżony do litery S, z dwoma przegięciami;
- jak należało oczekiwać, czas termicznej dysocjacji dolomitu zależy od ciśnienia parcjalnego ditlenku węgla w mieszaninie gazów otaczających próbkę. Im wyższe jest to ciśnienie, tym dłuższy jest czas dekarbonatyzacji;
- dysocjacja termiczna dolomitu powoduje pęknięcia w próbki, które ułatwiają transport ditlenku węgla ze strefy reakcji do otoczenia.

Literatura / References

1. P. Weisser, R. Lech, J. Grabski, Właściwości niektórych dolomitów przeznaczonych do dysocjacji termicznej, (praca zgłoszona do druku w Cement Wapno Beton).
2. R. Lech, Model matematyczny dysocjacji termicznej kulistego ziarna wapienia z uwzględnieniem skurczu. Cz. 1 Układ równań modelu, Cement Wapno Beton, **77**, 257 – 269 (2011).
3. Bożek B., Model matematyczny dysocjacji termicznej kulistego ziarna wapienia z uwzględnieniem skurczu. Cz. 2 Algorytmy numeryczne obliczeń, Cement Wapno Beton, **77**, 270 – 277 (2011).
4. A. Łomnicki, Wprowadzenie do statystyki dla przyrodników, Wydawnictwo Naukowe PWN 2010.
5. R. Lech, J. Obłąkowski, Sposób analizy termicznej oraz urządzenie do analizy termicznej, UP RP, Warszawa, Patent nr PL-209221-B1, 31.08.2011.
6. Ju. M. Butt, W. W. Timaszew, Praktikum po chemicznej technologii wiążuszczych materiałów, Wysszaja szkola, 314, Moskwa 1973.

The atmosphere used in the second series of tests was composed of the mixture of air and carbon dioxide, in the furnace chamber it resulted in the prolonged dissociation time by 10 minutes average for dolomites from Odrzychowice and Winna and around 20 minutes for dolomite from Brudzowice. This effect is due to a higher carbon dioxide partial pressure, and thus slowed down the process of dissociation. In contrast, the introduction of carbon dioxide in the gas mixture into the kiln chamber did not result in changes in the order of dissociation time of three dolomite samples. Odrzychowice dolomite also in these circumstances showed the shortest time of dissociation, and Brudzowice dolomite the longest.

6. Conclusions

The results of measurements and calculations allow the following conclusions:

- decarbonisation time of tested dolomite samples depend on the type of dolomite, because of its characteristic microstructure and chemical composition;
- from the tested dolomites, the shortest time of dissociation was obtained by the purest dolomite from Odrzychowice, and the longest was for Brudzowice dolomite;
- curves for the thermal dissociation of dolomite samples have a shape similar to the letter S, with two inflections;
- as might be expected, the thermal dissociation time of dolomite depends on the partial pressure of carbon dioxide in the gas mixture surrounding the sample. The higher the pressure is, the longer is the time of decarbonisation;
- thermal dissociation of dolomite causes cracks in the sample, which facilitate transport of carbon dioxide from the reaction zone to the environment.