

Właściwości wapieni i produktu ich dysocjacji termicznej. Część II – Wapno

Properties of the limestones and of the product of their thermal dissociation. Part II – The lime

1. Wstęp

Dysocjacja termiczna wapieni prowadzona w układzie kamienia wapiennego i wapna oraz gazów jest energochłonnym procesem, w którym zachodzi intensywny transport ciepła i masy (1, 2). Szczególnie złożonym zjawiskiem fizycznym zachodzącym podczas dekarbonatyzacji brył kamienia wapiennego jest przepływ gazów rządzony różnymi mechanizmami. W warstwie wapna powstałego na dekarbonatyzowanej bryle kamienia wapiennego przepływ ditlenku węgla powstającego na froncie reakcji opisywany jest różnymi mechanizmami dyfuzji i przepływu lepkiego. Z kolei przepływ gazów w warstwie wsadu dekarbonatyzowanych brył kamienia wapiennego lub wapna podlega prawom przepływu przez warstwę wypełnienia o zmiennej porowatości (3). Dlatego optymalizacja procesu dekarbonatyzacji wsadu kamienia wapiennego jest przedmiotem ciągłych badań (2).

Celem niniejszej pracy jest zbadanie tekstury wapna otrzymawanego z wapieni z wybranych polskich złóż: wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy, wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach i wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej.

Tekstura wapna jest geometrią pustych przestrzeni (porów, pęknięć) znajdujących się w warstwie wapna powstałej podczas dekarbonatyzacji brył kamienia wapiennego, w których przepływa ditlenek węgla wytworzony na froncie reakcji dysocjacji termicznej, zachodzącej w wapieniu.

Podkreślić należy, że wapienie opisywane w niniejszej pracy stosowane są do przemysłowej produkcji wapna.

2. Właściwości wapna związane z transportem masy

Obliczenia czasu dekarbonatyzacji bryły wapienia można prowadzić przy użyciu znanych z literatury modeli matematycznych: modelu procesowego (4), modelu reagującego ziarna (5) i modelu z

1. Introduction

Thermal decomposition of the limestones in the system of limestone, lime and gas is an energy consumed process, in which an intensive transport of mass and heat occurs (1, 2). Flow of gases during thermal decomposition of limestone lumps is an especially sophisticated physical phenomenon being under the various mechanisms. The flow of carbon dioxide generated on the reaction front through a lime layer in decomposed limestone lump is described using various types of diffusion and viscous flow. Next flow of gases in a layer of decomposed limestone lumps comes under the principles of flow through bed with changing porosity (3). Therefore the optimisation of the limestone charge thermal decomposition is a subject of the continuous investigations.

The aim of the paper is to point out the differences in textures of the limes produced using limestones from the chosen Polish deposits: the Devonian limestone of the Trzuskawica, the Carboniferous limestone of the Czatkowice and the Jurassic limestone of the Bukowa.

The texture of lime is geometry of empty space (pores, cracks) in lime layer produced during thermal decomposition of limestone lumps, in which carbon dioxide generated on the thermal decomposition reaction front, flows out.

It is necessary to emphasise, that the limestones described in this paper are used in the industrial production of lime.

2. Properties of lime linked to mass transport

It is possible to calculate the limestones lump thermal decomposition time using the very well-known mathematical models: process model (4), reacting particle model (5) and moving reaction boundary model (6, 7). As it is proved using the above mentioned models the intensity of the thermal decomposition of the limestone lump depends on quite a few factors including texture of the lime layer,

poruszającą się granicą reakcyjną (6, 7). Jak wykazano w powyższych modelach intensywność dekarbonatyzacji bryły wapienia zależy od szeregu czynników, w tym od tekstury warstwy wapna, przez którą transportowany jest ditlenek węgla z frontu reakcji na zewnątrz do gazów otaczających kalcynowaną bryłę.

W modelu procesowym zastosowano efektywny współczynnik transportu ditlenku węgla przez warstwę powstającego wapna w kalcynowanej bryle wapienia. Z kolei w modelu reagującego ziarna wykorzystano współczynnik dyfuzji ditlenku węgla w warstwie wapna. Do opisu transportu ditlenku węgla w warstwie wapna w pracy (6) zastosowano przepuszczalność właściwą zawartą w równaniu Darcy'ego (8).

a. Warunki dekarbonatyzacji cylindrycznych próbek wapieni

Z wapieni opisanych w części pierwszej niniejszego artykułu (9) wykonano cylindryczne próbki. Stosunek średnicy próbki (d) do jej wysokości (h) wynosił $d/h \cong 1$. Próbki umieszczano na szalce wagi w pionowym, cylindrycznym szybie pieca elektrycznego, do którego od dołu podawano podgrzane powietrze w ilości $\dot{V} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ($p = 10^5 \text{ Pa}$, $T = 293 \text{ K}$). Szybkość grzania pieca wynosiła około $3,9^\circ\text{C}/\text{min}$. W geometrycznym środku próbki umieszczono termoparę. Mierzono również temperaturę pobocznicę próbki w dwóch punktach przy użyciu termopar. Szczegółowo stanowisko doświadczalne jest opisane w pracy (10).

Na rysunku 1 pokazano wyniki pomiaru zmiany masy dekarbonatyzowanej próbki wapienia karbońskiego oraz wartości mierzonych temperatur. Próbki dekarbonatyzowano do chwili ustale-

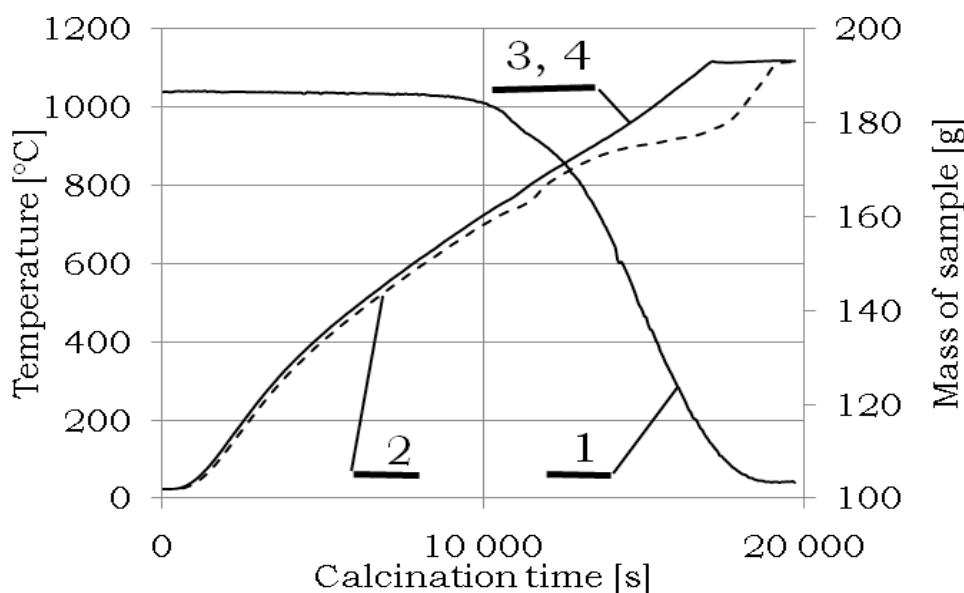
nia w której carbon dioxide flux is transported from the reaction front on outside to gases surrounding thermally decomposed lump.

The effective coefficient of carbon dioxide flux transport inside of lime layer in the calcined limestone lump is used in the process model. Next, a diffusion coefficient of carbon dioxide flux is used in the reacting particle model, and a specific permeability defined by the Darcy's equation (8), applied to the lime layer formula in the calcined limestone lump is used for the description of carbon dioxide flux.

a. The conditions of decarbonisation of the limestone cylindrical samples

The cylindrical samples were prepared using the limestones described in the first part of the paper (9). The ratio of the sample diameter to its height equalled $d/h \cong 1$. The sample were placed in a balance in vertical, cylindrical, electric furnace shaft and the air flux $\dot{V} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ($p = 10^5 \text{ Pa}$, $T = 293 \text{ K}$) was supplied in the low part of the shaft. A Pt – PtRh10 thermocouple was located in the sample geometrical centre. The temperature of the sample side was measured in two points using the thermocouples. The apparatus for the measurements is described in detail in the paper (10).

The results of the measurements of the sample mass changes and the value of the measured temperatures are shown on the Figure 1. The samples were decarbonised up to the moment of the fixed sample mass and after the decarbonisation the sample was left in the furnace for cooling with the furnace. Next after cooling the sample diameter and height were measured eight times for the investigation of the linear shrinkage of the sample caused by thermal decomposition.



Rys. 1. Wyniki pomiarów zmian masy oraz temperatur dekarbonatyzowanej próbki wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach (średnica próbki $d = 45,41 \text{ mm}$, odchylenie standardowe $0,07 \text{ mm}$, $d/h = 1,013$): 1 – zmiany masy próbki, 2 – zmiany temperatury w geometrycznym środku próbki, 3,4 – zmiany temperatur na pobocznicę próbki

Fig. 1. The measurement results of the mass and temperatures changes during decarbonisation of the Carboniferous limestone sample of the Czatkowice deposit (sample diameter $d = 45,41 \text{ mm}$, $SD = 0,07 \text{ mm}$, $d/h = 1,013$): 1 – sample mass changes, 2 – temperature changes in the geometrical centre of the sample, 3, 4 – temperature changes on the sample side

In the upper part of the sample mass changes plot a downwards deflection is visible and it is caused due to thermal decomposition of ankeritic dolomite contained in the sample. The presence of the reaction is also marked on the run of the plot of the temperature measured in the sample geometrical centre (plot 2 on the Figure 1). The plots of the temperatures measured on the sample side overlapped because the temperature values differ merely about $1 - 2^\circ\text{C}$. The decarbonisation of the sample was performed up to the fixed mass of the sample and it is seen on the Figure 1. However, from the plots of the sample temperatures measured on the sample side and in the geometrical centre of the sample the equalization of the temperatures is visible in the end of calcination time.

The changes of carbon dioxide concentration originating from thermal decomposition of calcium carbonate in the

nia się masy próbki, przy czym po zakończeniu dekarbonatyzacji próbkę zostawiano w piecu w celu jej chłodzenia wraz z piecem. Po chłodzeniu próbki ponownie ośmiokrotnie mierzono jej średnicę i wysokość w celu zbadania liniowego skurczu próbek wywołanego dysocjacją termiczną.

W górnej części wykresu zmian masy próbki widać ugięcie w dół co wynika z dysocjacji termicznej dolomitu zawartego w próbce. Obecność tej reakcji zaznacza się również na przebiegu wykresu temperatury próbki mierzonej w jej geometrycznym środku (krzywa 2 na rysunku 1). Wykresy mierzonych temperatur na poboczniczy próbki nakładają się, gdyż ich wartości różniły się zaledwie o około 1 – 2°C. Kalcynację próbki prowadzono do ustalenia masy próbki co widać na rysunku 1. Natomiast z wykresów zmian temperatury próbki mierzonej na poboczniczy i w geometrycznym środku próbki widać wyrównanie tych temperatur pod koniec czasu kalcynacji.

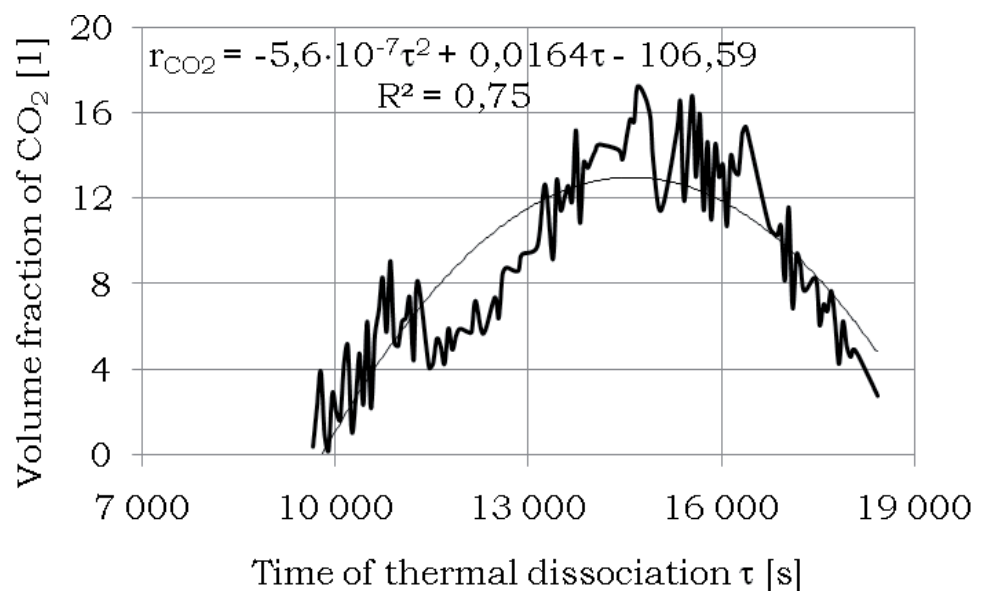
Zmiany stężenia ditlenku węgla pochodzącego z dysocjacji termicznej węglanu wapnia w gazach otaczających kalcynowaną próbkę są pokazane na wykresie procentowego udziału objętościowego ditlenku węgla w funkcji czasu dekarbonatyzacji próbki na rysunku 2. Za czas dekarbonatyzacji przyjęto okres od chwili, gdy powierzchnia próbki osiągnęła temperaturę 700°C do momentu ustalenia masy próbki. Wykres zmian stężenia ditlenku węgla w gazach otaczających próbkę ma lokalne maksimum, czyli wraz ze wzrostem czasu dekarbonatyzacji próbki udział objętościowy ditlenku węgla w gazach otaczających próbkę początkowo rośnie do osiągnięcia swej największej wartości. Spadek stężenia ditlenku węgla w gazach otaczających próbkę kalcynowanego wapienia wiąże się ze zmniejszającą się powierzchnią frontu reakcji dysocjacji termicznej wapienia w funkcji czasu.

Krzywa zmian pokazana na rysunku 2 jest parabolą stopnia drugiego. Kwadrat chwilowego współczynnika korelacji iloczynu Pearsona $R^2 \cong 0,75$ ma stosunkowo niską wartość. Jednak zauważa się dużą zgodność w wartości średniego udziału objętościowego ditlenku węgla w gazach otaczających dekarbonatyzowaną próbkę, obliczonego na podstawie całkowania równania krzywej zmian z wartością średniego udziału objętościowego ditlenku węgla obliczonego z różnicy początkowej i końcowej masy próbki. W pierwszym przypadku udział objętościowy ditlenku węgla w gazach otaczających próbkę podczas dysocjacji wynosi według obliczeń około 8,9%. Natomiast w przypadku drugim, gdy masa początkowa próbki wynosi $m_o = 186,60$ g, a końcowa $m_k = 104,03$ g, wartość średniego udziału objętościowego jest większa i wynosi około 9,5%. Wzrost ten wynika między innymi z uwzględnienia w obliczeniach całkowitego spadku masy próbki w wyniku jej dysocjacji termicznej począwszy od rozpoczęcia ogrzewania próbki, a nie tylko od

gases surrounding the calcined sample are shown on the plot of percentage volume content of carbon dioxide vs. decarbonisation time of the sample shown in Figure 2. It is assumed that the decarbonisation time is the period from the moment when the sample side temperature equals 700°C up to the moment when the mass of the calcined sample becomes constant. The plot of the carbon dioxide changes in the gases surrounding of the sample has the local maximum. It means that the carbon dioxide content in the gases surrounding the sample initially increases vs. time of decarbonisation up to the maximal value. The decrease of carbon dioxide content in the gases surrounding the calcined sample is connected to the decreasing surface of the limestone thermal decomposition reaction front vs. decomposition time.

The curve of the trend shown on the Figure 2 is a second degree parabola. The value of the coefficient of determination $R^2 \cong 0.75$ is low. But the big conformity of the average value of the carbon dioxide volume content in the gases surrounding the decarbonised sample calculated on the base of the trend curve integration in comparison with the average value of the carbon dioxide content calculated using the difference between the beginning and the final sample mass is observed. In the first case the volume content of carbon dioxide in the gases surrounding of the sample during thermal decomposition according to the calculation equals about 8.9%. However, in the second case, when the sample beginning mass equals $m_o = 186.60$ g, and the sample end mass equals $m_k = 104.03$ g, the value of the average volume content is higher and equals about 9.5%. The increase is among other the result of the use in the calculation of the total sample mass decrease due to calcination, but not the sample mass decrease from the conventional point of the thermal decomposition beginning when the temperature on the sample side equals 700°C.

2.1. The chosen properties of limes



Rys. 2. Udział objętościowy ditlenku węgla w gazach otaczających dekarbonatyzowaną próbkę wapienia
Fig. 2. The volume content of carbon dioxide in the gases surrounding the decarbonised limestone sample

chwili, gdy na powierzchni próbki mierzona jest umowna temperatura początku dysocjacji termicznej wapienia, wynosząca 700°C.

2.1. Wybrane właściwości wapna

Badaniom poddano próbki wapna będące produktem dysocjacji termicznej wyżej opisanych wapieni. W tablicy 1 zebrano wyniki badań gęstości oraz porowatości otrzymanych próbek.

Pokazane w tablicy 1 gęstości helowe wapna otrzymanego z różnych wapieni są bardzo zbliżone. Natomiast widoczne są różnice gęstości pozornych, co przypuszczalnie wynika z różnej porowatości użytych wapieni. Wapień jurajski ze złoża w Bukowej charakteryzuje się największą porowatością całkowitą, która jest o rząd wielkości większa od porowatości wapienia dewońskiego i karbońskiego, co jest pokazane w tablicy 2 części I niniejszego artykułu (9). Wielkość objętości porów w badanych próbkach jest bardzo zbliżona w przypadku wapna pochodzącego z wapienia dewońskiego i karbońskiego. Natomiast jest wyraźnie większa w przypadku wapna otrzymanego z wapienia jurajskiego co wynika, jak wyżej wspomniano, ze znacznie większej porowatości tego wapienia. Jednak zauważyć trzeba, że na skutek dysocjacji termicznej wapieni objętość porów w badanych próbkach jest już tego samego rzędu wielkości i nie wykazuje tak wielkich różnic, jak we wspomnianym wyżej przypadku porowatości całkowitej. Podobnie objętość mezoporów w badanych próbkach podana w tablicy 1 jest bardzo zbliżona.

Pomimo różnic w zmierzonych wartościach powierzchni BET wapna otrzymanego z różnych wapieni (tablic 1) widać, że wartości powierzchni BET są tego samego wielkości w każdym z badanych rodzajów wapna. Jest to również wynik dysocjacji termicznej wapieni, gdyż powierzchnia BET w przypadku wapienia dewońskiego wynosiła około 1,5 m²/g i była zdecydowanie większa

The investigations of the properties of the lime were performed for the samples produced using the above mentioned limestones. The results of the density and porosity measurements of the produced lime are shown in the Table 1.

The values of the helium densities of the lime produced using various limestones are very close. But the differences are visible between the bulk densities and probably it resulted of the different porosity of the used limestones. The porosity of the Jurassic limestone of the Bukowa deposit is the largest and the value is an order of magnitude higher in comparison with the Devonian and Carboniferous limestone porosity. It is shown in the Table 2 of the first part of the paper (9). The value of the pore volume of the investigated limestones is very close in the case of the lime produced using the Devonian and Carboniferous limestones. But it is significantly bigger in the case of the lime produced from the Jurassic limestone and it result, as it is mentioned above, of the significantly higher porosity of the Jurassic limestone. However, it is necessary to notice, that due to thermal decomposition of the limestones the pore volume in the lime is of the same order of magnitude and does not show so big differences, as in the mentioned above case of the total porosity. Similarly, the volume of mesopores in the investigated limes shown in the Table 1 is very similar.

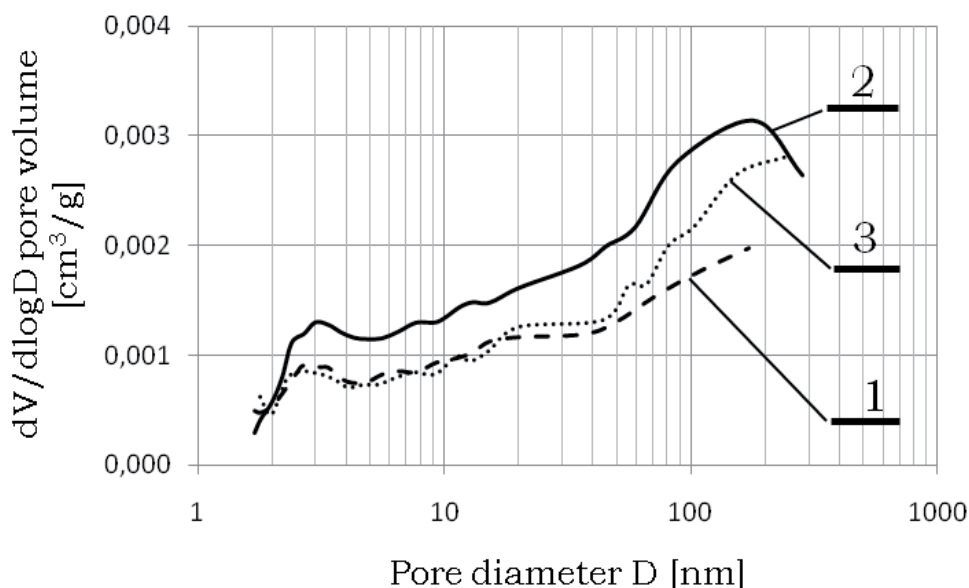
In spite of the differences in the measured BET surface of the lime obtained from the various limestones it is seen in Table 1, that the values of the BET surfaces are of the same order of magnitude in each case of the investigated types of the limes. It is the result of the thermal decomposition of the limestones, because the BET surface, in the case of the Devonian limestone is about 1.5 m²/g and it was significantly higher in comparison with the BET surface of the Carboniferous and Jurassic limestones equal about 0.2 m²/g.

Tablica 1 / Table 1

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI WAPNA

THE CHOSEN PROPERTIES OF THE LIME

Właściwości wapna Properties of the lime	Wapno / Lime		
	wapień dewoński, złożo Trzuskawica Devonian limestone of the Trzuskawica deposit	wapień kambryjski, złożo Czatkowice Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit	wapień jurajski, złożo Bukowa Jurassic limestone of the Bukowa deposit
Gęstość helowa Helium density ρ_{He} , g/cm ³	3,345 ± 0,001	3,254 ± 0,001	3,347 ± 0,002
Gęstość pozorną Bulk density ρ_p , g/cm ³	1,673 ± 0,017	1,546 ± 0,012	1,416 ± 0,012
Objętość porów Pore volume V , cm ³ /g	0,30	0,34	0,41
Porowatość całkowita Total porosity P_c , %	50,0	52,5	57,7
Powierzchnia BET BET Surface, m ² /g	0,9	1,6	0,8
Objętość mezoporów Volume of mesopores V^{mez} , cm ³ /g	0,002	0,004	0,003



Rys. 3. Przyrost objętości porów (dV) odniesiony do zredukowanego przyrostu względnego średnicy porów ($d\log D$) w funkcji średnicy poru (D): 1 – wapno otrzymane z wapienia dewońskiego (złoże w Trzuskawicy), 2 – wapno otrzymane z wapienia karbońskiego (złoże w Czatkowicach), 3 – wapno otrzymane z wapienia jurajskiego (złoże w Bukowej)

Fig. 3. The increase of pore volume (dV) in relation to reduced relative increase of the pore diameter ($d\log D$) vs. pore diameter (D): 1 – the lime produced using the Devonian limestone of the Trzuskawica deposit, 2 – the lime produced using the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit, 3 – the lime produced using the Jurassic limestone of the Bukowa deposit

od powierzchni BET wapieni karbońskiego i jurajskiego, wynoszącej około $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Omówione podobieństwa znajdują potwierdzenie w badaniach przebiegu zależności przyrostu objętości porów (dV) odniesionej do zredukowanego przyrostu względnego średnicy porów ($d\log D$) w funkcji średnicy poru (D), pokazanej na rysunku 3. Z wykresów zamieszczonych na rysunku 3 widać bardzo zbliżony przebieg zmienności funkcji $(dV/d\log D) = f(D)$, zarówno co do tendencji jak i wartości dla badanych rodzajów wapna.

Przebieg histerez adsorpcji w przypadku badanych rodzajów wapna potwierdza podobieństwo ich tekstury charakteryzującej się bardzo niewielką kondensacją kapilarną oraz bardzo małą objętością porów zaliczanych do mezoporów, w porównaniu z sumaryczną objętością porów. Na podstawie kształtu otrzymanych histerez adsorpcji w przypadku badanych wapieni można przypuszczać, że pory w wapnie mają kształt szczelinowy (11).

Na rysunku 4 przedstawiono histerezę adsorpcji wapna otrzymanego z wapienia dewońskiego. Histereza adsorpcji jest widoczna w zakresie wysokich wartości ciśnienia względnego (p/p_0).

Na rysunku 5 przedstawiono histerezę adsorpcji wapna otrzymanego z wapienia karbońskiego (złoże Czatkowice). I w tym przypadku histereza adsorpcji jest słabo zarysowana w górnych wartościach ciśnień względnych. Jednak warto zwrócić uwagę na wzrost zaadsorbowanej objętości w porównaniu z histerezą adsorpcji wapna otrzymanego z wapienia dewońskiego, pokazaną na rysunku 4 i wzrost wartości powierzchni BET.

The discussed similarities of the properties of lime are confirmed by the results of the investigation of the relationship of the pore volume increase (dV) in relation to reduced relative increase of the pore diameter ($d\log D$) vs. pore diameter shown on the Figure 3. From the plots shown on the Figure 3 is clear, that the runs of the variability of the functions $(dV/d\log D) = f(D)$ both the tendency and the values are very similar for the investigated types of lime.

The adsorption hysteresis in the case of the investigated types of the lime confirms the similarity of their texture distinguishing by the low capillary condensation and very low volume of pores numbered among the mesopores in comparison with the total volume of the pores. On the base of the shape of the measured adsorption hysteresis loops in the case of the investigated limestones it is possible to assume that the pores in the lime are slit – shaped pores (11).

The adsorption hysteresis measured for the lime produced using the Devonian limestone is shown on the Figure 4. The loop of the adsorption hysteresis is seen in the region of the high value of relative pressure (p/p_0).

The adsorption hysteresis measured for the lime from the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit is shown on the Figure 5. In this case the adsorption hysteresis is weakly – shaped for the high relative pressure, too. However, it is worthy to pay an attention on the increase volume in comparison with the adsorption hysteresis for the lime produced using the Devonian limestone shown on the Figure 4 and the increase of the BET surface.

The comparison of the adsorption hysteresis variability run for the lime from Jurassic limestone of the Bukowa deposit shown on the Figure 6 with the above discussed shapes of the adsorption hysteresis reveals its big similarity as well of the shape and the value of the BET surface.

The investigated adsorption hysteresis for the lime from the Devonian limestone of the Trzuskawica deposit, the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit and the Jurassic limestone of the Bukowa deposit are very similar.

3. The diffusion of carbon dioxide in lime

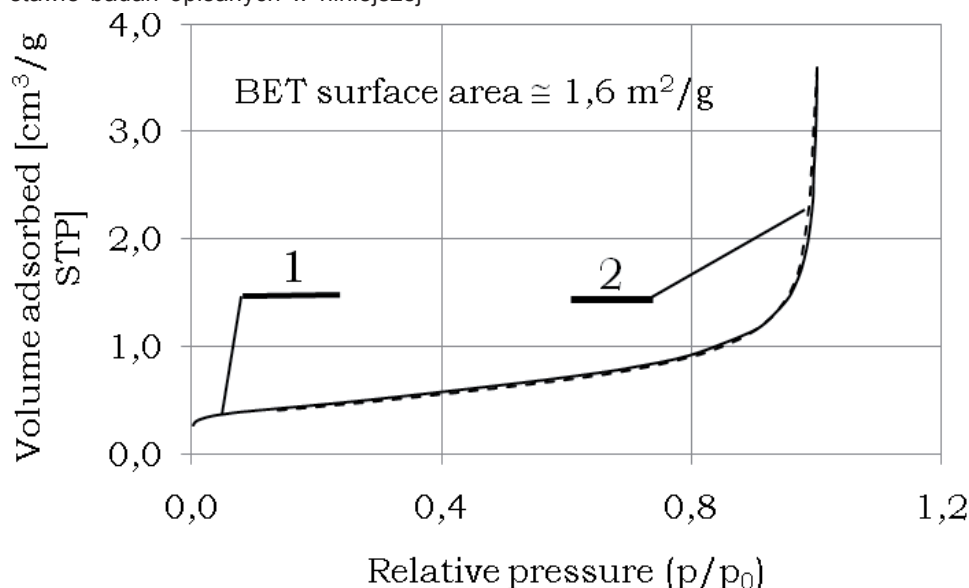
As mentioned above transport of carbon dioxide through lime layer is modelled using different approaches. However, due to the results of the above, study it is possible to assume, that thermal decomposition of limestone lump is governed by the open porosity

Porównanie przebiegu zmienności histerezy adsorpcji wapna otrzymanego z wapienia jurajskiego (złoże Bukowa) pokazanej na rysunku 6 z wyżej omówionymi kształtami histerez adsorpcji wskazuje na jej duże podobieństwo zarówno co do kształtu jak i powierzchni BET.

Badane histerezy adsorpcji wapna z wapienia dewońskiego (złoże Trzuskawica), karbońskiego (złoże Czatkowice) i jurajskiego (złoże Bukowa) mają zbliżony przebieg.

3. Drogi dyfuzji ditlenku węgla w wapnie

Jak już wyżej wspomniano transport ditlenku węgla przez warstwę wapna jest różnie modelowany. Natomiast na podstawie badań opisanych w niniejszej

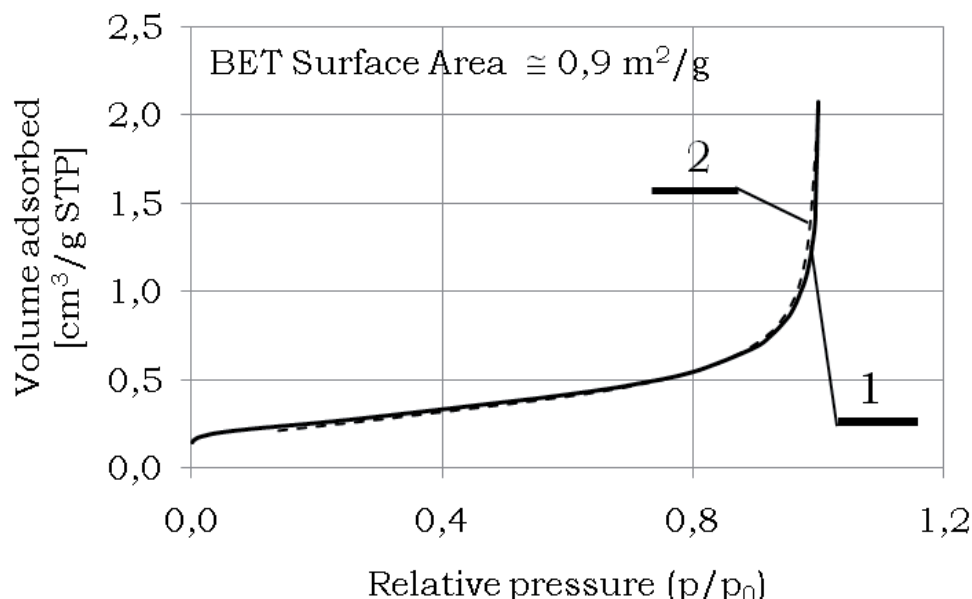


Rys. 5. Histereza adsorpcji wapna otrzymanego z wapienia karbońskiego (złoże Czatkowice): 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 5. The adsorption hysteresis of lime produced from Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

pracy przyjąć można, że dysocjacja termiczna bryły wapienia powoduje wzrost jej porowatości otwartej do blisko 60% niezależnie od rodzaju wapienia, a histerezy adsorpcji świadczą o szczelinowym kształcie powstałych porów podczas dysocjacji termicznej.

Wydaje się być właściwym ujmowanie zagadnień transportu ditlenku węgla przez porowatą warstwę powstającego wapna przy zastosowaniu przepuszczalności właściwej (8) uwzględniającej również powstanie różnego rodzaju spękań warstwy wapna podczas dysocjacji termicznej (12, 13) tworzących drogi szybkiej dyfuzji, co jest pokazane na rysunku 7.



Rys. 4. Histereza adsorpcji wapna otrzymanego z wapienia dewońskiego (złoże Trzuskawica): 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

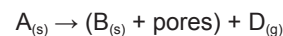
Fig. 4. The adsorption hysteresis of lime produced from Devonian limestone of the Trzuskawica deposit: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm

increase up to almost 60% independently of the type of the limestone and the adsorption hysteresis testifies the slit shape of the pores produced during thermal decarbonisation.

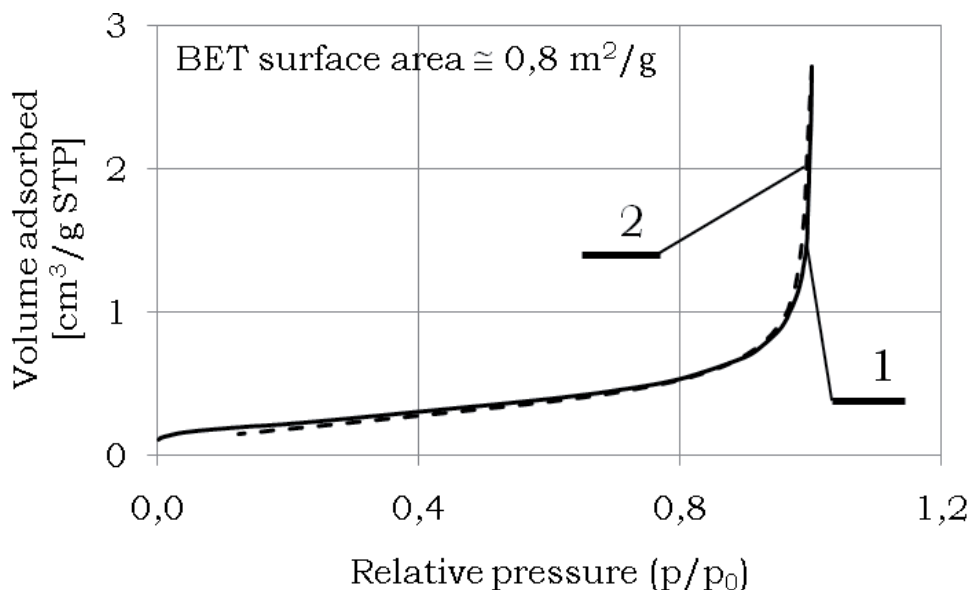
It appears to be proper the description of carbon dioxide flux transport through the formed lime layer using specific permeability (8). This coefficient depends on the formation of the various cracks of lime layer during calcination (12, 13), which are the fast diffusion paths shown on the Figure 7.

4. Comparison of lumps of limestone and lime volume

Thermal decomposition of solid causes a texture of formed reaction product:



Its porosity can be calculated from the molar mass of the substrate A and product B and their densities. The calculated porosity of calcium oxide obtained from calcium carbonate is about 54% if the constant volume of the reacting system is assumed. Practical porosity of the product of calcium carbonate decarbonisation is about 50% and it is consistent with the calculation result (14). This simple relationship between the volume of the decarbonised limestone lump and the volume of the produced lime lump in reality does not exist.



Rys. 6. Histeresa adsorpcji wapna otrzymanego z wapienia jurajskiego (złoże Bukowa): 1 – izoterma adsorpcji, 2 – izoterma desorpcji

Fig. 6. The adsorption hysteresis for the lime produced from Jurassic limestone of the Bukowa deposit: 1 – adsorption isotherm, 2 – desorption isotherm



Rys. 7. Próbką wapienia karbońskiego po dysocjacji termicznej z widocznymi spękaniem stanowiącymi drogi szybkiej dyfuzji ditlenku węgla oraz okrągłą wklęsłością, w której zamocowana była termopara do pomiaru temperatury powierzchni próbki: masa początkowa próbki $m_0 = 187,01$ g, stopień przereagowania $X \cong 43,5\%$, $d_0 = 45,21$ mm (odchylenie standardowe $0,15$ mm), $d_0/h_0 = 1,026$, gdzie h_0 jest wysokością próbki

Fig. 7. The Carboniferous limestones sample after thermal decomposition with the visible cracks being the fast diffusion paths of carbon dioxide and the round concavity for installation of the thermocouple for temperature measurement of the sample side: the sample mass $m_0 = 187.01$ g, conversion fraction $X \cong 43.5\%$, the dimension $d_0 = 45.21$ mm ($SD = 0.15$ mm), $d_0/h_0 = 1.026$, where h_0 means the sample height

Limestone is a natural sedimentary rock containing calcite crystals. During thermal decomposition of cylindrical limestone sample, the volume of the sample changes. The measured volume of the “sample envelope” after decarbonisation may be greater or lesser than the starting sample volume. The grain, interface and contraction cracks occurring during decarbonisation are the cause of the limestone sample volume increase (15). The above mentioned calculation of calcium oxide porosity the changes of the product volume caused by the cracks similar to the cracks shown on the Figure 7 are neglected. Boynton (2) ascertains that the volume shrinkage of limestone sample due to decarbonisation depends on the type of limestone and it increases with the increasing temperature and time of decarbonisation. Moreover a straightforward relationship between the shrinkage of the limestone and the size of the calcite crystals contained in the limestone is not observed.

The size of the cracks of the grains (lumps) of calcined limestone depends on the type of limestone and it's shown on the Figure 8, as the cracks of the lime grains are shown from the Devonian limestone of the Trzuskawica deposit (the columns marked by number 1), the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit (the columns marked by number 2) and the Jurassic limestone (the columns marked by number 3). The typical contraction cracks occur in the lime grain produced from the Jurassic limestone. They are considerably smaller than the cracks occurred in the remaining lime samples.

The linear shrinkage of the limestone cylindrical samples with the ratio of the sample diameter to the sample height equal about 1 and the sample height about 50 mm, in which the contraction narrow cracks occurred only in the case of the Devonian limestone of the Trzuskawica deposit was about 4.5%. The linear shrinkage of the Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit equaled about 1.3%. In the case of the Jurassic limestone of the Bukowa deposit the linear shrinkage was higher about 5.1% after calcination of the samples at the temperature of about 1100°C during about 50 minutes.

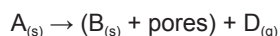
Denoting diameter of a cylindrical sample before decarbonisation by d_0 , and after decarbonisation by d , next the sample height before decarbonisation by h_0 , and after decarbonisation by h , thus the volume shrinkage of the limestone cylindrical sample will be:

$$\xi = 1 - \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 \left(\frac{h}{h_0} \right)$$

The linear shrinkage of a sample is calculated from simplified formula:

4. Porównanie objętości brył wapienia i powstałej bryły wapna

Dysocjacja termiczna ciała stałego wywołuje powstanie porowatego produktu reakcji:



którego porowatość oblicza się z mas cząsteczkowych substratu A i produktu B oraz ich gęstości. Obliczona porowatość tlenku wapnia otrzymanego z węglanu wapnia wynosi około 54% przy założeniu niezmienniej objętości całkowitej reagującego układu. Rzeczywista porowatość produktu dysocjacji termicznej węglanu wapnia wynosi około 50% i jest zgodna z wynikiem obliczeniowym (14). Tak prosta zależność pomiędzy objętością dekarbonatyzowanej bryły wapienia a objętością powstałej bryły wapna w rzeczywistości nie występuje.

Wapień jest naturalną skałą osadową zawierającą węglan wapnia pod postacią kalcytu. Podczas dysocjacji termicznej np. cylindrycznej próbki wapienia następuje zmiana jej objętości, przy czym objętość próbki mierzonej po obrysie po kalcynacji może być większa od wartości początkowej jak i mniejsza. Powodem przyrostu objętości próbki wapienia są pęknięcia ziarnowe, międzyziarnowe i skurczowe zachodzące podczas kalcynacji próbki (15). W obliczeniach porowatości tlenku wapnia nie uwzględniono zmian objętości próbki wywołanych pęknięciami podobnymi do pęknięć pokazanych na rysunku 7. Boynton (2) stwierdza, że skurcz objętościowy próbki wapienia podczas dekarbonatyzacji zależy od rodzaju wapienia i rośnie wraz ze wzrostem temperatury oraz czasu kalcynacji. Ale nie zauważa się jednoznacznie związku pomiędzy skurczem wapienia a wielkością kryształów kalcytu w wapieniu.

Wielkość pęknięć ziaren (brył) kalcynowanych wapieni zależy od rodzaju wapienia co jest widoczne na rysunku 8, na którym pokazano pęknięcia ziaren wapna z wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy (kolumny oznaczone numerem 1), wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach (kolumny oznaczone numerem 2) i jurajskiego ze złoża w Bukowej (kolumna oznaczona numerem 3). Jak widać na rysunku 8 typowe pęknięcia skurczowe występują w ziarnie wapna wyprodukowanego z wapienia jurajskiego. Są one zdecydowanie mniejsze od pęknięć występujących w ziarnach próbek otrzymanych z pozostałych wapieni.

Skurcz liniowy cylindrycznych próbek wapienia o stosunku średnicy do wysokości wynoszącym około 1 i wysokości próbki około 50 mm, w których występowały tylko wąskie pęknięcia skurczowe, wyniósł w przypadku wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy około 4,5%. Skurcz liniowy wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach wyniósł około 1,3%. W przypadku wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej skurcz liniowy jest większy i wynosi około 5% po kalcynacji próbek w temperaturze około 1100°C przez około 50 min.

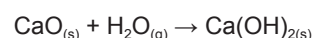
Oznaczając średnicę próbki cylindrycznej przed dekarbonatyzacją przez d_0 a po dekarbonatyzacji przez d , z kolei wysokość próbki przed dekarbonatyzacją przez h_0 , a po dekarbonatyzacji przez h ,

$$\zeta \cong \frac{1}{3} \xi$$

In the case of the grains in which all types of the cracks occurred, in general the highest linear size was increased. The other values of the shrinkage will be obtained by measurement of the limestone grains (lumps) calcined layer shrinkage, because the cracked grains during calcination may setting in the existing intergrain space causing the contraction of decarbonised limestone grains layer volume. In the study of limestone grains decarbonisation was found that up to 10% of grains crack and two or more grains are formed from one grain, however, this phenomenon was observed the most often in the case of the Jurassic limestone of the Bukowa deposit.

After calcination the limestone grains were cured for a period of 48 hours in the air, which relative humidity was about 6% and at temperature 27.1°C. In this period the grains disintegrated on the smaller grains as it is shown on Figure 9. The lime grain from Jurassic limestone of Bukowa deposit (item 3 on the Figure 9) disintegrated on significantly smaller grains in comparison to lime grains from other limestones.

The disintegration of the lime grains is caused by hydration of calcium oxide:



The molar mass of CaO is 56.08 g/mol, and density 3.3 g/cm³ at the temperature of 25°C. The molar mass of Ca(OH)₂ is 74.09 g/mol, and density 2.24 g/cm³ at temperature 25°C. Therefore from one mol of calcium oxide which volume is around 16.79 cm³ one mol of calcium hydroxide is formed and its volume is almost two times greater equal 33.08 cm³, causing disintegration of lime to smaller grains.

The Devonian or Carboniferous limestones are composed of calcite crystals of different size. Calcite in the Jurassic limestone is extremely fine. Therefore, intergrain cracks formed during decarbonisation of limestone from Jurassic deposit are significantly smaller than cracks in the other limes. Thus water diffusing in the pores of lime produced from Jurassic limestone is dividing lime in smaller grains in comparison with others limes.

The textures of lime formed during thermal decomposition of limestones depend on the type of these limestones. In the same thermodynamic conditions the textures influence time of thermal decomposition of limestone through specific permeability of lime layer formed of calcined limestone.

5. Conclusions

From the results of investigations the following conclusions can be drawn:

1. The distribution of carbon dioxide concentration liberated during decarbonisation of calcined limestone lumps vs. time may be expressed using second degree parabola.

skurcz objętościowy cylindrycznej próbki wapienia wynosi:

$$\xi = 1 - \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 \left(\frac{h}{h_0} \right)$$

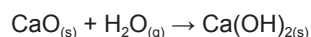
Skurcz liniowy próbki wylicza się z uproszczonego wzoru:

$$\zeta \cong \frac{1}{3} \xi$$

W przypadku ziaren, w których występowały wszystkie rodzaje pęknięć na ogół największy wymiar liniowy ziarna zwiększał się. Inne wartości skurczu przyniesie pomiar skurczu kalcynowanej warstwy ziaren (brył) wapieni, gdyż pękające ziarna podczas kalcynacji mogą układać się w istniejącej przestrzeni międzyziarnowej, przyczyniając się do kontrakcji objętości warstwy dekarbonatyzowanych ziaren wapienia. W przeprowadzonych badaniach dekarbonatyzacji ziaren wapieni stwierdzono, że do 10% ziaren w warstwie pęka i z jednego ziarna powstaje dwa lub więcej ziaren, przy czym najczęściej zjawisko to obserwowano w przypadku wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej.

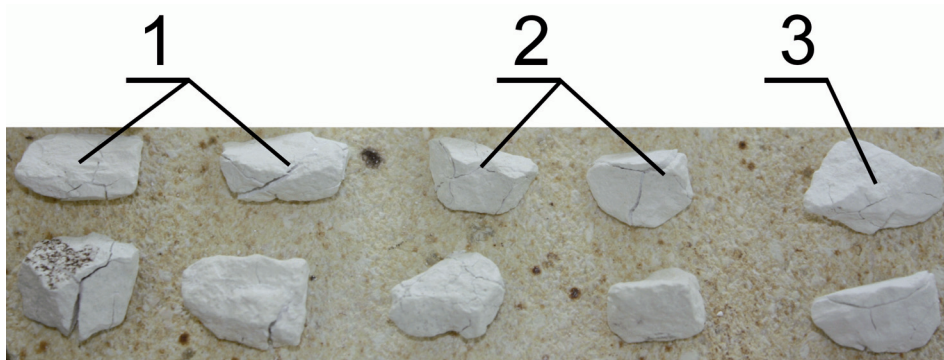
Ziarna wapieni po kalcynacji przetrzymano w powietrzu o wilgotności względnej około 6% w temperaturze 27°C przez 48 godzin. W tym czasie nastąpił rozpad ziaren na mniejsze ziarna co jest pokazane na rysunku 9. Na rysunku 9 widać, że ziarno wapna otrzymane z wapienia jurajskiego pochodzącego ze złoża w Bukowej (poz. 3 na rysunku 9) rozpadło się na znacznie mniejsze ziarna w porównaniu z ziarnami wapna z pozostałych wapieni.

Rozkład ziaren wapna następuje na skutek reakcji tlenku wapnia z parą wodną, w wyniku której powstaje wodorotlenek wapnia:



Masa molowa CaO wynosi 56,08 g/mol, a gęstość 3,3 g/cm³ w temperaturze 25°C. Masa molowa Ca(OH)₂ wynosi 74,09 g/mol, a gęstość 2,24 g/cm³ w temperaturze 25°C. Z jednego mola tlenku wapnia o objętości około 16,79 cm³ powstaje jeden mol wodorotlenku wapnia o blisko dwukrotnie większej objętości, wynoszącej około 33,08 cm³ co jest przyczyną rozpadu wapna na mniejsze ziarna.

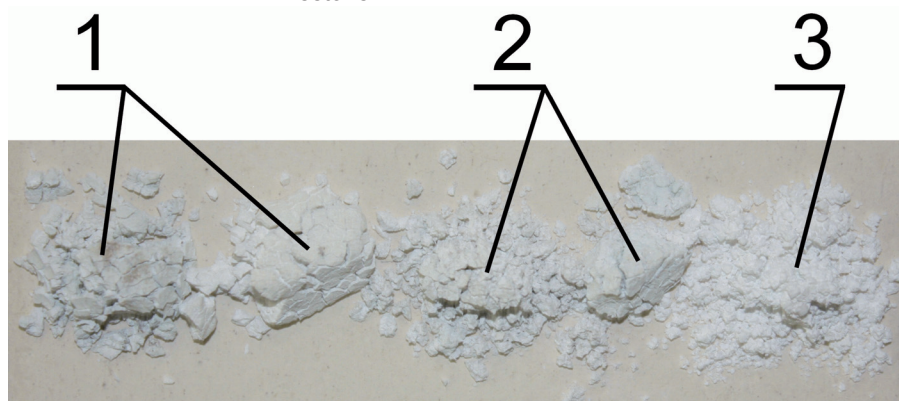
W wapieniu dewońskim czy karbońskim występują kryształy kalcytu o różnej wielkości. Ziarna kalcytu w wapieniu jurajskim są bardzo drobne. Dlatego pęknięcia międzyziarnowe powstające podczas dekarbonatyzacji wapieni są w przypadku wapna wytworzonego z wapienia jurajskiego znacznie mniejsze w porównaniu z pęknięciami ziarnowymi występującymi w pozostałych próbkach. Dlatego



Rys. 8. Ziarna wapna powstałego po kalcynacji ziaren wapieni ze złóż: 1 – w Truskawicy, 2 – w Czatkowicach, 3 – w Bukowej

Fig. 8. The grains of the lime produced from limestones originating of: 1 – Truskawica deposit, 2 – Czatkowice deposit, 3 – Bukowa deposit

- The helium densities of the limes do not differ significantly between each other. The differences are in bulk density of lime produced from various limestones and the porosity of limestones influences the porosity of produced lime. These findings are confirmed by the variability of lime pore volume and are shown in Table 1. The biggest pore volume is observed in the case of lime produced from the Jurassic limestone of Bukowa deposit. The porosity of the Jurassic limestone of the Bukowa deposit is significantly higher than the porosity of the remaining limestones.
- BET surfaces differ between each other, but they are of the same order of magnitude. It is not observed in the case of limestones.
- The volumes of mesopores in lime samples are very similar. Probably it is caused by the adsorption hysteresis similarity of the investigated lime.
- The shape of measured adsorption hysteresis indicates the slit-shaped pores formed in lime due to decarbonisation of limestone.



Rys. 9. Rozpad ziaren wapna po przetrzymaniu w powietrzu o wilgotności względnej około 6% w temperaturze 27,1°C przez 48 godzin: 1 – wapno z wapienia dewońskiego pochodzącego ze złoża w Truskawicy, 2 – wapno z wapienia karbońskiego pochodzącego ze złoża w Czatkowicach, 3 – wapno z wapienia jurajskiego pochodzącego ze złoża w Bukowej

Fig. 9. The disintegrated lime grains after caring 48 hours in the air with relative humidity about 6% in the temperature 27.1°C: 1 – lime from Devonian limestone of the Truskawica deposit, 2 – from Carboniferous limestone of the Czatkowice deposit, 3 – from Jurassic limestone of the Bukowa deposit.

woda dyfundująca w porach wapna otrzymanego z wapienia jurajskiego dzieli wapno na znacznie mniejsze ziarna, w porównaniu z ziarnami wapna powstałymi z pozostałych wapieni.

Tekstura ziaren wapna wytworzonego podczas termicznej dysocjacji wapieni poddanych badaniom, jest zależna od rodzaju wapienia. Poprzez przepuszczalność właściwą tworzącej się warstwy wapna na kalcynowanym ziarnie (bryle) wapienia, wpływają one na czas dysocjacji termicznej zależny w tych samych warunkach termodynamicznych od rodzaju wapienia.

5. Wnioski

Wyniki przedstawionych badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Rozkład stężenia ditlenku węgla uwalnianego podczas dekarbonatyzacji w otoczeniu kalcynowanej bryły wapienia w funkcji czasu można opisać parabolą drugiego stopnia.
 2. Wartości gęstości helowych badanych rodzajów wapna nie różnią się wyraźnie między sobą. Różnice widoczne są w wartościach gęstości pozornej wapna otrzymywanego z różnych wapieni na co ma wpływ ich porowatość. Obserwacja ta znajduje również swoje potwierdzenie w zmienności objętości porów w wapnie, pokazanej w tablicy 1. Największa objętość porów występuje w przypadku wapna otrzymanego z wapienia jurajskiego, który wykazuje zdecydowanie większą porowatość w porównaniu z porowatością pozostałych badanych wapieni.
 3. Wartości powierzchni BET wapna różnią się między sobą, ale są tego samego rzędu wielkości czego nie obserwowano w przypadku wapieni.
 4. Objętości mezoporów w otrzymanych próbkach wapna są bardzo zbliżone. Prawdopodobnie jest to powodem podobieństwa histerezy adsorpcji badanych próbek wapna.
 5. Kształt otrzymanych histerezy adsorpcji wskazuje na szczelinowy przekrój porów powstałych w wapnie, w wyniku dysocjacji termicznej wapienia.
 6. Ze względu na występowanie różnych rodzajów spękań w powstającej warstwie wapna podczas dysocjacji termicznej wapienia stosowanie przepuszczalności właściwej do modelowania przepływu ditlenku węgla przez warstwę wapna ujmuje dobrze wpływ kształtu i wielkości różnych dróg przepływu CO₂ na wielkość strumienia CO₂.
 7. Wielkość pęknięć ziaren (brył) kalcynowanych wapieni zależy od rodzaju wapienia. Typowe pęknięcia skurczowe występują w ziarnie wapna otrzymanego z wapienia jurajskiego, pochodzącego ze złoża w Bukowej. Są one mniejsze od pęknięć występujących w przypadku ziaren wapna pochodzących z pozostałych badanych wapieni.
 8. Po kalcynacji próbek w temperaturze około 1100°C przez około 50 min. skurcz liniowy cylindrycznych próbek wapienia o stosunku średnicy do wysokości próbki wynoszącym około
6. Considering various types of the cracks in produced lime layer during thermal decomposition of limestone the application of specific permeability for modelling of carbon dioxide flow through lime layer grasps the influence of the shape and dimension of various kinds paths of CO₂ flow on the value of its flux.
 7. The size of calcined grains (lumps) cracks depends on the type of limestone. The typical contraction cracks occur in the lime grain obtained from Jurassic limestone of Bukowa deposit. They are smaller in comparison with the cracks occurring in the case of the remaining investigated limestones.
 8. After calcination of samples at the temperature around 1100°C for about 50 minutes the linear shrinkage of cylindrical limestone samples with the ratio of dimension to the height about 1 and height about 50 mm, in which only the narrow shrinkage cracks occurred was in the case of the Devonian limestone of Trzuskawica deposit about 4.5%, the Carboniferous limestone of Czatkowice deposit about 1.3% and Jurassic limestone of Bukowa deposit about 5%.
 9. As the result of thermal decomposition of limestone grains up to 10% of grains were decomposed. However, the decomposition was observed the most often in the case of Jurassic limestone of Bukowa deposit.
 10. The cracks of the lime grains (lumps) are the reason of difference between the linear shrinkage of the lime grains with the very narrow shrinkage cracks and linear shrinkage of lime grains layer. The lime grains formed during cracks formation are smaller and may be placed in intergrain space increasing shrinkage of lime grains layer.
 11. The porosities formed during thermal decomposition of limestones depend on the it type. The most dense pores network has lime obtained from Jurassic limestone of Bukowa deposit containing extremely fine calcite crystals.

Acknowledgement

The author wish to thank Polish Ministry of Science and Higher Education for financial support, under Grant 18.18.160.977.

Literatura / References

1. M. D. Koretsky, Engineering and chemical thermodynamics; John Wiley & Sons, Inc., p. 457, 2004.
2. R. S. Boynton, Chemistry and technology of lime and limestone; John Wiley and Sons Inc., p. 132, New York, London, Sydney 1966.
3. R. Lech, Zastosowanie modelu kapilarno- porowatego ciała stałego do obliczeń przepływu ditlenku węgla przez warstwę tlenku wapniowego; Cement Wapno Beton; 5, p. 111 (2008).
4. G. Seidel, H. Huckauf, J. Stark, Technologie des ciments, chaux, plâtre; Edit. Septima, p. 34, Paris 1980.
5. J. Khinast, G. F. Krammer, Ch. Brunner, G. Staudinger, Decomposition of limestone: the influence of CO₂ and particle size on the reaction rate; Chem. Eng. Sc., **51**, p. 623 (1996).

- 1 i wysokości około 50 mm, w których występowały tylko wąskie pęknięcia skurczowe, wyniósł w przypadku wapienia dewońskiego ze złoża w Trzuskawicy około 4,5%, wapienia karbońskiego ze złoża w Czatkowicach około 1,3%, wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej około 5,1%.
9. W wyniku dekarbonatyzacji około 10% ziaren wapna pęka, przy czym najczęściej ich rozpad obserwowano w przypadku wapienia jurajskiego ze złoża w Bukowej.
 10. Pęknięcia ziaren wapna (brył) są przyczyną różnic wartości skurczu liniowego ziaren wapna z bardzo wąskimi pęknięciami skurczowymi i wartościami liniowego skurczu warstwy ziaren wapna. Ziarna wapna powstałe przez pęknięcia są mniejsze i mogą układać się w przestrzeni międzyziarnowej, przyczyniając się do skurczu warstwy ziaren wapna.
 11. Porowatość wapna wytworzonego podczas termicznej dysocjacji wapieni poddanych badaniom jest zależna od rodzaju wapienia. Najgęstszą sieć porów ma wapno otrzymane z wapienia jurajskiego, zawierającego kryształy kalcytu o bardzo małych rozmiarach.
 6. R. Lech, A mathematical model of thermal decomposition of limestones: Part 1 – Set of the model equations; *Sil. Ind.*, **73**, 11 – 12, p. 205 (2008).
 7. B. Bożek, Mathematical model of thermal decomposition of limestones: Part 2 – The algorithm of numerical calculation; *Sil. Ind.*, **74**, 7 – 8, p.189 (2009).
 8. G. H. Geiger, D. R. Poirier, *Transport phenomena in metallurgy*; Addison – Wesley Publ. Comp. Inc., pp. 91, 467, Reading 1973.
 9. R. Lech, Właściwości wapieni i produktu ich dysocjacji termicznej. Cz. I – Wapienie; *Cement Wapno Beton*, **3**, p. 148 (2011).
 10. R. Lech, Thermal Decomposition of Limestone: Part 1 - Influence of Properties on Calcination Time; *Sil. Ind.*, **71**, 7 – 8, p. 103 (2006).
 11. R. Lech, Porosity of the limestones and lime, *Cement Wapno Beton*, **1**, p. 30 (2011).
 12. R. Lech, K. Wodnicka, Z. Pędzich, Effect of the limestone fabric on the fabric development in burnt lime (Part 1); *ZKG International*, **62**, p. 94 (2009).
 13. R. Lech, K. Wodnicka, Z. Pędzich, Effect of the limestone fabric on the fabric development in burnt lime (Part 2); *ZKG International*, **62**, p. 63 (2009).
 14. J. Dereń, J. Haber, R. Pampuch, *Chemia ciała stałego*, p. 575, PWN Warszawa 1975.
 15. R. Lech, Thermal decomposition of limestone: Part 2 – Influence of contraction, phase composition, phase concentrations and heating on calcination time; *Sil. Ind.*, **71**, nr 7 – 8; p.110 (2006).

Podziękowanie

Autor dziękuje polskiemu Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za sfinansowanie niniejszej pracy w ramach Grantu zarejestrowanego w Akademii Górniczo–Hutniczej pod nr 18.18.160.977.