

Dr hab. inż. Ryszard Lech

Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica

Rozwój modelowania matematycznego dekarbonatyzacji wapieni

Development of mathematical modelling of thermal decomposition of limestones

Słowa kluczowe: dysocjacja termiczna, wapienie, modelowanie matematyczne

Keywords: thermal decomposition, limestones, mathematical modelling

1. Wstęp

W wyniku dekarbonatyzacji wapieni otrzymuje się wapno palone, które jest produktem o dużym znaczeniu gospodarczym. Ze względu na energochłonność produkcji wapna palonego o kosztach jego produkcji decyduje jednostkowe zużycie ciepła, które powinno być jak najmniejsze. Do osiągnięcia tego celu wykorzystywane jest między innymi modelowanie matematyczne procesu wypalania wapna.

Model matematyczny procesu jest jego uproszczonym obrazem. Jednak mimo uproszczeń zastosowanych w budowie modelu otrzymywane wyniki obliczeniowe muszą być bliskie wynikom rzeczywistym. Dokonanie właściwych uproszczeń wymaga przede wszystkim dobrego poznania procesu. Dlatego w modelowaniu matematycznym dekarbonatyzacji wapieni niezbędnym jest pokonanie żmudnej drogi od modeli fizycznych (procesowych) do modeli symbolicznych, czyli matematycznych.

Celem artykułu jest przedstawienie dekarbonatyzacji wapieni w modelach matematycznych służących optymalizacji produkcji wapna palonego w piecu szybowym.

Motto:

... this process still remains to some extent a *technique* or an *art* that only an experienced lime burner fully comprehends.

Robert S. Boynton

1. Introduction

Burnt lime is a final product of thermal decomposition of the limestone and its economic significance is considerable. The unit cost of lime production is large due to appreciable energy consumption of the process. Therefore the unit cost should be reduced to the lowest level. Among other things mathematical modelling of lime burning is applied for achieving of the lime production minimal cost.

The mathematical model of the process is its simplified picture. However in spite of simplifications in the structure of the model the calculation results have to be closed to the real results. The realisation of the proper simplifications requires first of all of very good knowledge of the process. Therefore in mathematical modelling of thermal decomposition of the limestone it is indispensable to defeat of arduous way from the physic (process) models to the symbolic models, it means the mathematical models.

2. Modele procesowe

Badania dysocjacji termicznej próbki wapienia jak i wsadu wapienia złożonego z wielu brył wapienia w piecu szybowym, których wyniki ujęto w postaci modeli procesowych, były podstawowymi pracami modelowania matematycznego zarówno dekarbonatyzacji bryły (ziarna) wapienia jak i wsadu wapienia. Przez modelowanie procesowe dekarbonatyzacji wapieni rozumie się jego opis matematyczny ujmujący w formie funkcji jego przebieg pozwalający na obliczenie stopnia zaawansowania tego procesu w zależności od czasu i podstawowych czynników mających wpływ na ten przebieg. Wyniki tego podejścia do modelowania (matematycznego) dekarbonatyzacji wapieni w sposób syntetyczny ujął Boynton (1). Stwierdził, że wypalanie wapna jest rządzone wieloma właściwościami materiałowymi i parametrami procesowymi, z których każdy może mieć wpływ na właściwości otrzymywanego wapna. Wymienione przez Boyntona „właściwości materiałowe” mają w przypadku dekarbonatyzacji węgla wapnia duże znaczenie bowiem zależą one od właściwości wapieni, a przede wszystkim od ich pochodzenia geologicznego. Z tego względu ustalenie optymalnych warunków wypalania wapna z różnych rodzajów wapieni wymaga przeprowadzenia serii prób przemysłowych.

Przyjęty przez Boyntona ranking właściwości materiałowych i parametrów procesu o największym znaczeniu dla jakości wypalanego wapna w piecach szybowych jest następujący:

- 1) właściwości kamienia wapiennego:
 - a/ tekstura wapienia, w tym wielkość kryształów kalcytu i porowatość,
 - b/ tendencja do rozpadania się przy nagrzewaniu,
 - c/ rodzaj zanieczyszczeń i ich ilość;
- 2) reaktywność chemiczna,
- 3) właściwość skurczu (gęstość i porowatość),
- 4) powierzchnia właściwa i rozkład ziaren kalcytu,
- 5) rozmiar brył kamienia wapiennego i zróżnicowanie ich rozmiarów,
- 6) szybkość dysocjacji termicznej,
- 7) temperatura dysocjacji termicznej,
- 8) czas trwania dysocjacji termicznej,
- 9) jakość i rodzaj paliwa,
- 10) możliwość wtórnej karbonatyzacji tlenku wapnia.

Określony przez Boyntona zbiór właściwości materiałowych i parametrów procesowych wpływających na jakość wapna znajduje potwierdzenie w pracach innych autorów, w tym w pracach Azbego i Wührera (2 - 5).

Podejście Boyntona do modelowania kalcynacji wapieni w piecu szybowym nie obejmuje zagadnień wpływu składu gazów i rodzaju przepływu strumienia gazów przez warstwę dekarbonatyzowanych brył wapienia. Laminarny lub burzliwy przepływ gazów wokół dekarbonatyzowanej bryły mają wpływ na intensywność dekarbonatyzacji (6). W warunkach laboratoryjnych w przypadku laminarnego opływu kalcynowanej próbki wapienia przez stru-

The aim of the paper is to describe the thermal decomposition of the limestone in the mathematical models used in optimization of burnt lime production in a shaft furnace.

2. The process models

The studies of thermal decomposition of a limestone sample and a limestone charge containing a lot of limestone lumps in a shaft furnace, which results are formulated in a form of the process models, were the basic researches of mathematical modelling both of the thermal dissociation of limestone lump (particles) and a limestone charge.

The mathematical modelling of thermal dissociation of the limestone is the mathematical description of the process expressing in the form of the functions of the process run permitting calculation of the process fulfilment degree depending on time and the basic factors influencing on the process run. The results of the approach to the mathematical modelling of thermal decomposition of the limestone are synthetically formulated by Boynton (1). He stated that the production of lime burning is dependent on a number of material properties and the process parameters and each parameter is able to influence on quality of burnt lime. The specified “material properties” by Boynton have a significant importance because they mainly depend on the geological origin. Therefore the determination of the lime burning optimal parameters for the various kinds of the limestones requires a series of industrial trials.

The assumed by Boynton rating of the material properties and the process parameters taking into consideration their greatest impact on the quality of burnt lime in the shaft furnaces is as mentioned below:

- 1) properties of limestone:
 - a/ texture of limestone including the size of calcite grains and porosity,
 - b/ tendency to decrepitate,
 - c/ quality and quantity of impurities;
- 2) chemical reactivity,
- 3) shrinkage characteristic (density and porosity),
- 4) surface area and spacing of crystallites,
- 5) stone size and gradation,
- 6) rate of calcination,
- 7) calcination temperature,
- 8) calcination duration,
- 9) quality and type of fuel,
- 10) possibility of recarbonation of calcium oxide.

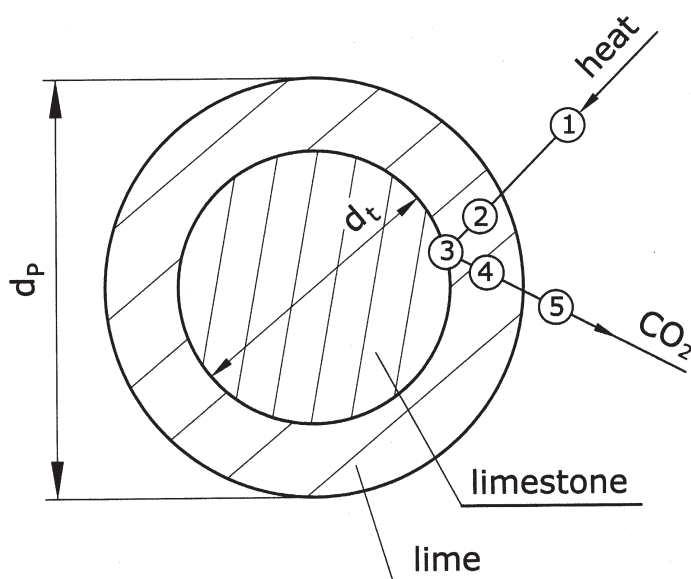
The above defined set of the material properties and parameters of the lime burning process influencing on the quality of lime is confirmed in the papers of the other researches including the papers of Azbe and Wührer (2 - 5).

mień gazów tworzy się przy powierzchni próbki przylegająca do niej podwarstwa laminarna (film gazowy). Podwarstwa laminarna zawiera prawie wyłącznie ditlenek węgla. Dekarbonatyzowana próbka wapienia jest otoczona filmem gazowym ditlenku węgla, którego grubość może ulec zmianie przy przejściu przepływu w przepływ turbulentny. W przypadku przepływu turbulentnego intensywne mieszanie występujące w strudze gazów opływających dekarbonatyzowaną bryłę wapienia spowoduje zmniejszenie grubości filmu przylegającego do bryły. Zintensyfikuje to transport ditlenku węgla z powierzchni bryły i tym samym zwiększy szybkość termicznej dysocjacji wapienia. W dekarbonatyzowanej warstwie wokół bryły wapienia powstaje również film ditlenku węgla, którego grubość i stężenie ditlenku węgla w strudze gazów przepływających przez warstwę jest zależne od charakteru przepływu gazów w przestrzeniach między bryłami.

Prawdopodobnie pominięcie przez Boyntona zagadnień rodzaju ruchu gazów opływających dekarbonatyzowaną bryłę wapienia spowodowało niemożność wytłumaczenia różnej wielkości skurczu wapieni w zależności od ciśnienia parcjalnego ditlenku węgla w strumieniach gazów opływających dekarbonatyzowane próbki wapieni.

Schemat modelu procesowego opracowany przez Seidela, Huckaufa i Starka (7) jest przedstawiony na rysunku 1. W modelu wyróżnia się pięć etapów związanych z transportem ciepła i masy, a o szybkości dekarbonatyzacji bryły wapienia decyduje ten etap, który jest najwolniejszy. Etapami tymi są:

1. transport ciepła z otoczenia do powierzchni ziarna i czas dysocjacji są obliczane przy zastosowaniu wzoru Eigena (8),



Rys. 1. Schemat transportu ciepła i masy w modelu procesowym Seidela – Huckaufa – Starka dekarbonatyzacji bryły wapienia (7): 1, 2, 3, 4, 5 – etapy procesu dysocjacji termicznej bryły wapienia, d_p – średnica ziarna, d_t – średnica nieprzereagowanego rdzenia po czasie t

Fig. 1 Scheme of heat and mass transport in the Seidel – Huckauf – Stark's process model of thermal decomposition of a limestone grain (7): 1, 2, 3, 4, 5 – the steps of thermal decomposition of a limestones grain, d_p – dimension of grain, d_t – dimension of unreacted core after time t

The Boynton's approach to the modelling of thermal decomposition of limestones in the shaft furnace does not include of the gaseous mixture composition and the type of flow of the gaseous jets in the thermally dissociated limestone lumps layer. Laminar or turbulent flow of the gaseous jets around decarbonated lumps have an impact on the rate of thermal dissociation (6). In a laboratory conditions in the case of laminar flow round a calcined lime sample by gaseous jet a sublayer (gas film) is created at the sample surface and it adheres to the sample surface. The sublayer consists of carbon dioxide almost exclusively. The thermally dissociated limestone sample is surrounded by carbon dioxide gas film and its thickness may change when the flow switch from laminar to turbulent flow. In the case of turbulent flow the intensive mixing occurring in the gaseous jet flowing round decarbonated limestone lump will reduce the thickness of the gas film adhering to the lump. It is the reason of intensification of carbon dioxide transport from the lump surface and in the way it will increase of the thermal dissociation rate. The gas film is created also around the lumps in the decarbonated charge layer and its thickness and concentration of carbon dioxide in the gaseous jet flowing through the charge layer depends on the type of flow in the spaces between the lumps.

Probably the disregard of gas flow type round the decarbonated limestone lump was the reason impossibility to explanation of the various values of the shrinkage of the limestone depended on the partial pressure of carbon dioxide in the gaseous jets flowing round the thermally decomposed limestone samples.

The scheme of the process model by Seidel, Huckauf and Stark (7) is shown in Figure 1. The five steps are distinguished in the model and they are connected with mass and heat transport. The slowest step of a limestone particle decarbonizing process determines of the thermal decomposition rate. The steps are:

1. heat transport from environment to the particle surface and the thermal dissociation time are calculated using the Eigen's equation (8),
2. heat conduction through lime layer to the phase interface CaO/CaCO₃ and the thermal dissociation time are calculated using the Wührer - Radermacher's equation (9),
3. thermal dissociation of limestone on the phase interface CaO/CaCO₃ and the time of the step are calculated using the Müller - Ohme – Schrader's equation (10 - 12) with the CaCO₃ thermal dissociation rate constant which value was determined by Cremer and Nitsch (13),
4. diffusion of CO₂ through CaO layer in the direction to the particle surface and the thermal dissociation time are calculated using the Vosteen's equation (14),
5. transport of CO₂ from the particle surface to the gas flowing round the particle and the thermal dissociation time are calculated using the Seidel – Huckauf – Stark's equation(7).

The choice of the rate determining step of the limestone thermal decomposition is taken on the base of the following circumstances:

2. przewodzenie ciepła przez warstwę wapna do granicy międzyfazowej CaO/CaCO₃ i czas dysocjacji są obliczane przy zastosowaniu wzoru Wührera i Radermachera (9),
3. dysocjacja termiczna wapienia zachodząca na granicy międzyfazowej CaO/CaCO₃ i czas tego etapu są obliczane przy użyciu wzoru Müllera, Ohmega i Schradera (10 - 12) ze stałą szybkości reakcji dysocjacji termicznej, której wartość została wyznaczona przez Cremera i Nitscha (13),
4. dyfuzja CO₂ przez warstwę CaO w kierunku powierzchni ziarna i czas dysocjacji termicznej są obliczane przy użyciu wzoru Vosteena (14),
5. transport CO₂ z powierzchni ziarna do gazów opływających ziarno i czas dysocjacji termicznej są obliczane przy użyciu wzoru Seidela – Huckaufa – Starka (7).

Wyboru limitującego etapu procesu dokonuje się na podstawie następujących przesłanek:

- jeśli wsad do dekarbonatyzacji składa się z ziaren o dużej średnicy, temperatura kalcynacji jest wysoka, a wartość ciśnienia cząstkowego ditlenku węgla w otaczających gazach jest niska, to wnikanie i przewodzenie ciepła decyduje o czasie dekarbonatyzacji ziarna,
- jeśli temperatura kalcynacji jest niska, a ciśnienie parcjale ditlenku węgla w gazach otaczających ziarno jest wysokie, to dyfuzja ditlenku węgla przez warstwę wapna jest czynnikiem decydującym o czasie dekarbonatyzacji ziarna,
- jeśli dekarbonatyzowane jest ziarno drobne, to w najczęściej spotykanych warunkach kalcynacji reakcja chemiczna decyduje o czasie trwania termicznego rozkładu ziarna.

Model procesowy Seidela – Huckaufa - Starka (7) dekarbonatyzacji ziarna wapienia ujmuje rodzaj przepływu gazów omywających dekarbonatyzowane ziarno w obliczeniach czasu dekarbonatyzacji poprzez wartość współczynnika wnikania ciepła oraz efektywny współczynnik transportu ditlenku węgla z powierzchni ziarna do otoczenia. Natomiast trudnością w stosowaniu tego modelu w obliczeniach procesu dekarbonatyzacji jest precyzyjne określenie etapu limitującego czas dekarbonatyzacji.

Filarami modelu procesowego Seidela – Huckaufa – Starka jest znane pojęcie etapu limitującego (15) i znane z modelowania reakcji płyn – ciało stałe (16 - 18) założenia modelu malejącego rdzenia (16). Etap limitujący szybkość reakcji chemicznej w układzie to najwolniejszy etap, który powoduje, że reagujący układ osiąga stan stacjonarny to znaczy, że wszystkie procesy w nim przebiegające zachodzą z tą samą szybkością. W modelu malejącego rdzenia wyróżnia się warstwę stałego produktu reakcji oddzieloną ostrą granicą od nieprzereagowanego substratu nazywanego rdzeniem reagującego ziarna. Reakcja biegnie na granicy faz substrat – produkt w kierunku środka reagującego ziarna.

Procesowy model dekarbonatyzacji wapienia opracowany przez Seidela – Huckaufa – Starka odnosi się przede wszystkim do dekarbonatyzacji pojedynczego ziarna wapienia. Model ten nie uj-

- if the charge of the limestone consists of the big dimension lumps and the calcination temperature is high, but the carbon dioxide partial pressure in the gaseous environment is low, heat transmission to the lump surface and heat conduction determine the time of thermal decomposition,
- if the calcination temperature is low, but the carbon dioxide partial pressure in the gaseous environment is high, diffusion of carbon dioxide through lime layer is the factor determining thermal dissociation time,
- if the decarbonated particle is fine, the chemical reaction is the factor determining of the thermal decomposition time in the most often appearing circumstances of the limestone thermal decomposition.

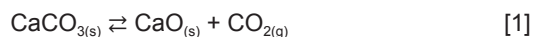
The process model by Seidel – Huckauf - Stark (7) of thermal decomposition of limestone expresses the flow type of gaseous jets around the particles in calculation of particle thermal decomposition time regarding heat transmission coefficient value and the effective coefficient of carbon dioxide transport from the particle surface to the environment. However a difficulty in using of the model for limestone thermal decomposition process calculation is an accurate determination of the rate determining step, which influences on the decarbonizing time.

The well – known concept of the rate determining step (15) and the known assumptions of shrinking core model (16) used in modelling of liquid – solid chemical reactions (16 – 18) are the pillars of the Seidel – Huckauf – Stark's process model. The rate determining step is the slowest step causing that the reacting system attains a stationary state. It means that all the steps running in the system have the same rate. In shrinking core model the layer of the reaction solid product is distinguished and it is separated from the unreacted substrate by sharp boundary. The unreacted substrate is called the core of the reacting particle. The reaction runs in the interface of solid substrate – solid product in the direction to the centre of the reacting particle.

The process model of thermal decomposition of the limestone by Seidel – Huckauf – Stark refers primarily to decarbonising of single particle of limestones. The impact of the charge layer on thermal dissociation of a single particle of the limestone is not formulated in the model.

3. More about heterogeneous thermal dissociation of calcium carbonate

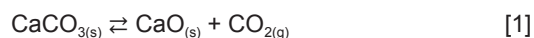
The above described process model of thermal decomposition of a limestone lump includes of an idea duality. The thermal decomposition of a limestone is described basing on the schematic notation of thermal decomposition of calcium carbonate according to the following reaction:



muje wpływu działania warstwy wsadu na dekarbonatyzację pojedynczej bryły wsadu kawałkowego.

3. Jeszcze o heterogenicznej dysocjacji węgla wapnia

Wyżej przedstawiony model procesowy dekarbonatyzacji bryły wapienia charakteryzuje się dwoistością pojęciową. Model opisuje dysocjację termiczną wapienia opierając się na schematycznym zapisie dysocjacji węgla wapnia wyrażonym wzorem:



Prawo działania mas w układzie znajdującym się w stanie równowagi, w którym zachodzi reakcja [1] zapisuje się w postaci (19, 20):

$$K = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} \quad [2]$$

gdzie: K jest stałą równowagi reakcji [1] w temperaturze T , a_i molową aktywnością składnika i . Jeśli każdą z trzech faz występujących w układzie traktuje się oddzielnie, a ciśnienie ditlenku węgla w układzie jest dostatecznie niskie, to w stanie równowagi przy założeniu, że ditlenek węgla ma właściwości gazu idealnego zapisać można:

$$K(T) = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} \quad [3]$$

gdzie: p_{CO_2} jest ciśnieniem ditlenku węgla w układzie, a $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ jest ciśnieniem standardowym. Jak widać z równania [3] ciśnienie ditlenku węgla w reagującym układzie w stanie równowagi jest funkcją temperatury.

Zawadzki i Bretsznajder stwierdzili (21), że w przypadku szybkiej dysocjacji termicznej węgla wapnia reakcja nie przebiega wyłącznie na granicy międzyfazowej CaCO_3/CaO . Na powierzchni węgla wapniowego pojawiają się liczne zarodki CaO . Intensywność rozkładu termicznego węgla wapnia zależy od stosunku p_{CO_2}/p_0 , gdzie p_{CO_2} jest prężnością reagującego gazu. Stosunek p_{CO_2}/p_0 jest miarą prawdopodobieństwa tworzenia się zarodków tlenku wapnia bowiem warunkiem powstania zarodków nowej fazy jest znaczne odchylenie od stanu równowagi w reagującym układzie. Logarytm szybkości tworzenia się zarodków jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu logarytmu stosunku p_{CO_2}/p_0 (21, 22).

Według Glassera model reakcji dysocjacji termicznej kalcytu składa się z następujących etapów (23, 24):

- I etap, zarodkowanie, to jest powstawanie zarodków CaO w wyniku dysocjacji termicznej CaCO_3 na powierzchni kryształu w centrach aktywnych o największej koncentracji defektów, w których energia aktywacji procesu jest niewielka,
- II etap, wzrost kryształów na utworzonych zarodkach, co prowadzi do powstania warstewki produktu na powierzchni kryształu kalcytu. Warstwa ta jest mikroporowata ze względu na dużą różnicę gęstości tlenku wapnia i węgla wapnia. Stopniowo może zachodzić również rekryształizacja CaO ,

Mass action law in a system, which is in a state of equilibrium and the reaction [1] occurs in the system, is written in the below form (19, 20):

$$K = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} \quad [2]$$

where: K is the equilibrium constant of the reaction [1] in temperature T , a_i the fugacity of the space i . If each of the three phases presenting in the system is considered separately and the carbon dioxide pressure in the system is sufficiently low in the equilibrium state, it is possible to write down the following equation assuming that carbon dioxide is an ideal gas:

$$K(T) = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} \quad [3]$$

where: p_{CO_2} is carbon dioxide pressure in the system and $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ is the standard pressure. It is seen from the equation [3] that the carbon dioxide pressure in the reacting system in the state of equilibrium is the function of temperature.

Zawadzki and Bretsznajder stated (21), that in the case of very intensive thermal decomposition of calcium carbonate the reaction does not run on the interface CaCO_3/CaO exclusively. The numerous nucleuses of CaO appear on the surface of calcium carbonate. Intensity of thermal decomposition of calcium carbonate depends on the ratio p_{CO_2}/p_0 where p_{CO_2} is the pressure of the reacting gas. The ratio p_{CO_2}/p_0 is a measure of probability of calcium oxide nucleuses creation because the condition of the creation of the new phase nucleuses is considerable deviation from the equilibrium state of the reacting system. Logarithm of the nucleuses creation rate is inversely proportional to the second power of the ratio p_{CO_2}/p_0 (21, 22).

According to the Glaser's idea, the model of thermal decomposition of calcite consists of the following steps (23, 24):

- I stage, nucleation, it is a formation of CaO nucleuses as the result of thermal decomposition of CaCO_3 on the surface of crystallite in the active centers with the largest concentration of the surface defects, where the activation energy of the process is low,
- II stage, growth of crystallites on the formed nucleuses conducting to creation of a product layer on the surface of the calcite crystallite. The layer is microporous due to big difference of calcium oxide and calcium carbonate densities. Recrystallization of CaO takes place gradually.
- III stage, thermal decomposition of calcite CaCO_3 under growing layer of the product, which rate is limited by the value of heat flux flowing to the phase interface CaO/CaCO_3 and of the carbon dioxide gas flux value transferred through porous layer of CaO to the atmosphere surrounding the crystallite of calcite.

In the Glaser's model the reaction front of the thermal decomposition of crystallite of calcite is located at the phase interface and moves towards the center of thermally decomposed crystallite.

- III etap, dysocjacja kalcytu pod narastającą warstwą produktu, której szybkość jest limitowana wielkością strumienia ciepła dopływającego do granicy międzyfazowej CaO/CaCO₃ i wielkością strumienia gazowego CO₂ przepływającego przez porowatą warstwę produktu CaO do atmosfery otaczającej próbkę.

W modelu Glassera front reakcji dysocjacji termicznej kryształu kalcytu znajduje się na powierzchni międzyfazowej CaO/CaCO₃ i przesuwa się do środka kryształu ulegającego termicznej dysocjacji.

Jeszcze inne podejście do rozwoju frontu dysocjacji termicznej kryształu kalcytu prezentują Satterfield i Feakes (25). Badania mikroskopowe ulegającego dysocjacji kryształu kalcytu wykazały, że strefa reakcji nie przebiega w sposób regularny na powierzchni nieprzereagowanego kalcytu. W kalcydzie powstają pęknięcia i reakcja biegnie również na nowopowstałych powierzchniach granicy faz CaCO₃/CaO. Pęknięcia kalcytu występujące w strefie reakcji powodują fragmentację kryształu kalcytu. W związku z tym wielkość powierzchni, na której zachodzi reakcja dysocjacji jest zależna od powierzchni spękań powstających w kryształach oraz powierzchni powstałych fragmentów macierzystego kryształu kalcytu.

4. Modele ziarnowe

Do badań mechanizmu dekarbonatyzacji węgla wapnia Hills (26) użył kul wykonanych ze strącanego węgla wapnia o wymiarach romboedrów od 5 do 8 μm. Kule o średnicach około 1 cm lub 2 cm uformowano w prasie pod ciśnieniem, a w ich środkach umieszczono termopary. Następnie kule prażono w atmosferze czystego ditlenku węgla w temperaturze 820°C przez 2 godziny.

W swych badaniach Hills wykazał, że front reakcji dysocjacji termicznej węgla wapnia w przygotowanych kulach stanowi ostrą, wyraźną, sferyczną granicę pomiędzy częścią kuli, w której już reakcja zaszła, a nieprzereagowaną częścią kuli. Bilans masy i ciepła dla reakcji dysocjacji węgla wapnia jest sporządzony dla powierzchni sferycznej frontu reakcji. Zatem Hills (26) swój model dekarbonatyzacji kuli wykonanej z węgla wapnia opiera na znanym modelu malejącego rdzenia (17, 18). Model malejącego rdzenia można stosować w przypadku bardzo małej porowatości ziarna, w którym zachodzi reakcja chemiczna lub gdy reakcja jest bardzo szybka.

W doświadczeniu Hillsa (26) porowatość wytworzonych kul węgla wapnia była bardzo mała. Natomiast Hills (26) nie uwzględnił w swym modelu skurczu reagującego ziarna następującego w wyniku rozkładu termicznego. Schemat modelu malejącego rdzenia zastosowany przez Hillsa jest pokazany na rysunku 2.

Badając termiczny rozkład wapieni Khinast i inni (27) stwierdzili, że model malejącego rdzenia nie jest właściwy do opisu tego procesu. Powodem jest porowatość wapieni. Chociaż porowatość wapieni jest niekiedy niewielka, to reakcja dysocjacji termicznej wapieni następuje również na powierzchniach porów występujących w rdzeniu reagującego ziarna. Jednak model homogeniczny

Further approach to the development of the thermal decomposition front of crystallite of calcite is given by Satterfield and Feakes (25). The microscopic examination of crystallite of calcite which is exposed to thermal decomposition reveal that the reaction zone is not regular on the surface of unreacted calcite crystallite. The cracks are created in calcite and the reaction runs on the new surfaces of CaCO₃/CaO interfaces. The cracks of calcite existing in the reaction zone are the reason of the calcite crystallite fragmentation. Therefore the size of the surface, on which the reaction runs, depends on the surface of the cracks created in the crystallites and the surface of the created fragments of the mother crystallite of calcite.

4. The particle models

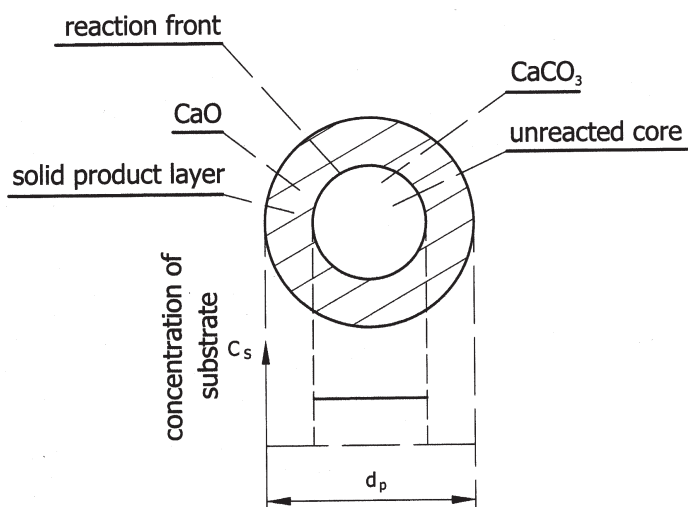
The spheres performed using calcium carbonate prepared by precipitation and consisted of rhombs of calcite about 5 – 8 μm were used by Hills (26) in the study of thermal decomposition of calcium carbonate. The spheres, which dimension was 1 cm or 2 cm, were moulded under pressure and a thermocouple was placed in the centre of the spheres. Then the spheres were sintered in pure carbon dioxide at 820°C for 2 hours.

Hills shows in his investigations, that the reaction front of thermal dissociation of calcium carbonate in the prepared spheres is sharp, distinct, spherical boundary between the part of the sphere where the reaction occurred and unreacted part of the sphere. The mass and heat balances for the reaction of thermal decomposition of calcium carbonate are made up for the spherical surface of the reaction front. Therefore the Hills' model (26) of thermal decomposition of sphere of calcium carbonate uses the well-known shrinking core model (17, 18). The shrinking core model it is possible to use in the case of low porosity of the particle, where the reaction occurs or in the case when the reaction is very fast.

In the Hills' experiments (26) the porosity of the prepared spheres of calcium carbonate was very low. However Hills in his model (26) does not take into account shrinkage of the reacting particle in consequence of thermal dissociation. The scheme of shrinking core model used by Hills is shown in Figure 2.

Searching of thermal decomposition of the limestone Khinast et al. (27) stated, that shrinking core model is not proper for the description of the process. The porosity of the limestone is the reason of the statement. Though the porosity of the limestone is sometimes small the reaction of thermal decomposition of the limestone occurs on the surface of the pores existing in the core of the reacting particle. However the uniform conversion model (16 – 18) for the description of the reacting limestone particle is improper also, because of the changing conversion degree of the substrate on the walls of the pores due to the differences in the resistance of flow in the pores with various dimensions.

Therefore Khinast et al. (27) introduced the new model for the description of thermal decomposition of the limestone, which is called the reacting particle model. The extreme cases of the



Rys. 2. Schemat modelu malejącego rdzenia użyty przez Hillsa (26) do badania procesu dekarbonatyzacji węglańca wapnia: d_p jest średnicą dekarbonatyzowanej kuli

Fig. 2. Scheme of shrinking core model used by Hills (26) in study of thermal decomposition of calcium carbonate: d_p is the dimension of a thermally dissociated calcium carbonate sphere

(16 – 18) do opisu reagującego ziarna wapienia jest również niewłaściwy, gdyż stopień przereagowania substratu na ścianach porów jest różny ze względu na różnice w oporach przepływu w porach o różnej średnicy występujących w rdzeniu reagującego ziarna.

Z tego względu Khinast i inni (27) wprowadzili nowy model do opisu dekarbonatyzacji wapienia, nazywany modelem reagującego ziarna. Skrajnymi przypadkami tego modelu są: model malejącego rdzenia i model homogeniczny. Schemat modelu reagującego ziarna jest przedstawiony na rysunku 3. W reagującym ziarnie można obserwować zarówno powierzchnię frontu reakcji dysocjacji termicznej wapienia, tak jak w przypadku modelu malejącego rdzenia i zdekarbonatyzowane ściany porów. Strumienie ditlenku węgla wypływają z porów znajdujących się wewnątrz rdzenia i po dyfuzji przez warstwę wapna wypływają do gazu otaczającego kalcynowane ziarno. Omawiany model użyto do analizy termicznego rozkładu trzech frakcji ziaren wapienia o średniej średnicy w zakresie $5 \div 10 \mu\text{m}$, $50 \div 63 \mu\text{m}$ oraz $80 \div 100 \mu\text{m}$. Porowatość poszczególnych frakcji wynosiła odpowiednio: 0,023; 0,015 i 0,012 (ASAP 2000, sorpcja N_2).

Równania modelu reagującego ziarna obejmują: wymianę masy i dyfuzję w porach reagującego ziarna, w tym dyfuzję molekularną, dyfuzję Knudseną i konwekcję, dyfuzję przez warstwę stałego produktu reakcji, wymianę ciepła i przewodzenie ciepła w ziarnie, reakcję na granicy faz CaO/CaCO_3 (wytwarzanie CO_2 , powstawanie CaO i ciepło reakcji), rozwój układu porów podczas dysocjacji.

Do analizy dekarbonatyzacji dużych, walcowych próbek różnych wapieni, o stosunku wysokości próbki H do jej średnicy D wynoszącym około 1 opracowano odmienny model (28, 29), który schematycznie pokazano na rysunku 4. Średnica próbek poddanych dekarbonatyzacji zawierała się w przedziale $45 \div 100 \text{mm}$, a ich porowatość całkowita zmieniała się do prawie 11%.

model are shrinking core model and uniform conversion model. The scheme of the reacting particle model is shown in figure 3. It is possible to observe both the surface of the thermal dissociation reaction as it is in the case of shrinking core model and the pore walls after thermal dissociation. The carbon dioxide fluxes flow out from the pores existing inside the core and after diffusion through the layer of lime flow out to gas surrounding the calcined particle. The discussed model was used for the analysis of thermal decomposition of the three particle fractions of a limestone, which the average dimension was in the interval $5 \div 10 \mu\text{m}$, $50 \div 63 \mu\text{m}$ and $80 \div 100 \mu\text{m}$. The porosity of the particular fraction equalled respectively: 0,023; 0,015 i 0,012 (ASAP 2000, N_2 sorption).

The equations of the model contain: mass transfer and diffusion in the pores of the reacting particle including molecular diffusion, Knudsen diffusion and convection, diffusion through the layer of the solid reaction product, heat transfer and heat conduction in the particle, the reaction on the phase interface CaO/CaCO_3 (formation of CO_2 and CaO , heat of reaction), development of the pore net during thermal decomposition.

For the analysis of thermal decomposition of the big, cylindrical samples of the various limestones which ratio of the sample height H to the sample dimension D equalled about 1 a different model was developed (28, 29) and its scheme is shown in Figure 4. The dimension of the samples exposed to thermal dissociation was included in the interval $45 \div 100 \text{mm}$ and their total porosity changed up to almost 11%.

The equations of the model contain: transport of carbon dioxide through the layer of the arose lime described using the Darcy's equation, Kirchhoff – Fourier' s equation of heat conduction in the layer of the product and in the unreacted core, the boundary conditions. It is assumed in the model that carbon dioxide pressure in the front of thermal decomposition equals of the equilibrium pressure in the reaction front temperature.

A simplification is made in the discussed model. The calculation of the thermal dissociation rate that the area of the reaction front surface equals to the inner surface of the arose lime layer and the outer surface of the unreacted limestone calculated using the decrease of the sample mass. But then in the Darcy's equation the specific permeability of the lime layer is used, which was determined taking into account total flux of carbon dioxide consisting of the carbon dioxide flux liberated on the reaction front and the carbon dioxide flux originating from thermal decomposition of the pore walls in the sample core.

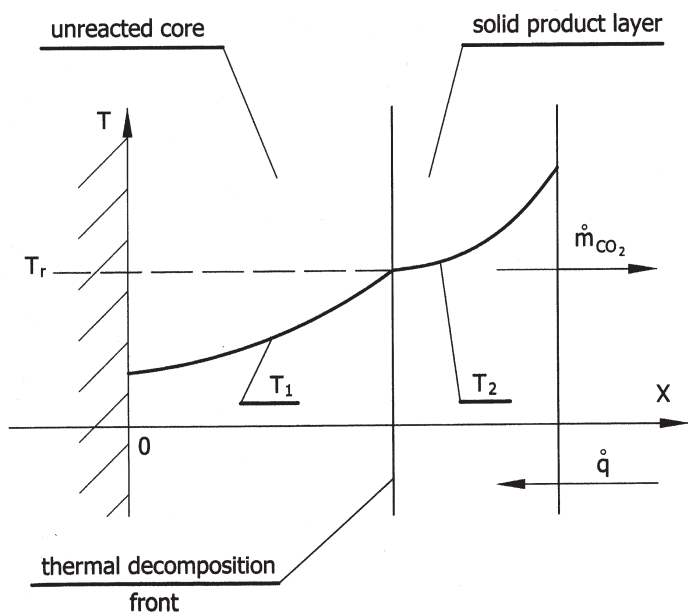
The scheme of the mathematical model of thermal decomposition of the spherical limestone particle with regard to shrinkage (30, 31) is shown in Figure 5. It is assumed in the model that the unreacted core does not change of its sizes due to heating. The linear shrinkage coefficient is given by the formula:

$$\xi = \frac{r_0 - r_z}{r_0 - r} \quad [4]$$

Równania modelu obejmują: transport ditlenku węgla przez warstwę wytworzonego wapna opisany za pomocą równania Darcy'ego, równania Kirchhoffa – Fouriera przewodzenia ciepła w warstwie produktu i nieprzereagowanym rdzeniu, warunki brzegowe. W modelu przyjęto założenie, że ciśnienie ditlenku węgla na froncie dysocjacji jest równe ciśnieniu równowagowemu w temperaturze frontu reakcji.

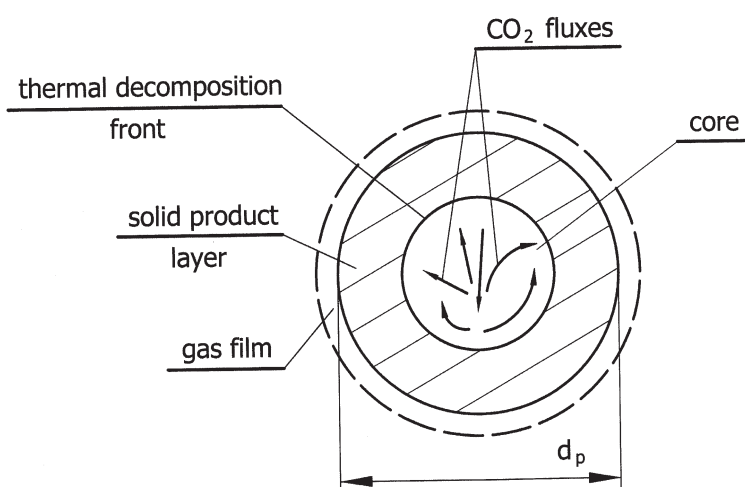
W omawianym modelu dokonano uproszczenia polegającego na tym, że w obliczeniach szybkości dekarbonatyzacji próbki przyjęto pole powierzchni frontu reakcji równe wewnętrznej powierzchni warstwy powstałego wapna i zewnętrznej powierzchni nieprzereagowanego wapienia, obliczone z ubytku masy próbki. Ale z kolei w równaniu Darcy'ego zastosowano wartość przepuszczalności właściwej warstwy wapna wyznaczoną przy uwzględnieniu całego strumienia ditlenku węgla opuszczającego kalcynowaną próbkę, czyli strumienia składającego się z ditlenku węgla uwolnionego na powierzchni frontu reakcji oraz ze strumienia pochodzącego z dekarbonatyzacji ścian porów w rdzeniu próbki.

Schemat modelu matematycznego dysocjacji termicznej kulistego ziarna wapienia z uwzględnieniem skurczu (30, 31) jest pokazany na rysunku 5. W modelu założono, że nieprzereagowany rdzeń nie zmienia swych wymiarów na skutek nagrzewania. Skurczowi ulega tylko przereagowana warstwa wapna. Współczynnik kurczliwości liniowej zapisano wzorem:



Rys. 4. Schemat jednowymiarowego modelu dekarbonatyzacji dużej próbki wapienia: T – temperatura, X – odległość od geometrycznej osi cylindrycznej próbki, \dot{m}_{CO_2} – strumień ditlenku węgla opuszczający kalcynowaną próbkę, \dot{q} – strumień ciepła transportowany do frontu reakcji, T_1 – temperatura wapna, T_2 – temperatura wapienia

Fig. 4. Scheme of the one dimensional model of thermal decomposition of a big limestone sample: T – temperature, X – distance from geometrical axis of a cylindrical sample, \dot{m}_{CO_2} – carbon dioxide flux leaving of the sample, \dot{q} – heat flux transported to the reaction front, T_1 – temperature of lime, T_2 – temperature of limestone



Rys. 3. Schemat modelu reagującego ziarna

Fig. 3. Scheme of the reacting particle model

where: r_0 is the beginning radius of the limestone particle, r_z the outer particle radius during thermal decomposition, r the radius of the spherical reaction front of thermal dissociation. When thermal decomposition of the limestone particle is finished the value of linear shrinkage coefficient equals:

$$\xi_k = \frac{r_0 - r_k}{r_0} \quad [5]$$

where: r_{zk} is the final radius of the limestone particle after thermal decomposition.

The calculation results are influenced by the shrinkage of the limestone particles during the thermal decomposition of the limestone. The location of the reaction front is closer to the centre of the spherical particle, the temperature of the reaction front is higher, and the thermal decomposition rate is higher. But there is no simple dependence between volume shrinkage of the particle layer and the linear shrinkage of the limestone particle after thermal decomposition. The limestone particles distort during thermal decomposition in this way that repeatedly the "envelope" volume of the particle after thermal decomposition is higher than the particle volume before thermal dissociation.

As mentioned above during thermal decomposition of the limestone the pore net changes in an unreacted core (27, 28). In both the unreacted core and the arose lime layer the fast diffusion paths are created where carbon dioxide flows to the gas surrounding the particle. In the studies by Khinast et al. (27) an evolution of the pore net is taken into account applying a stochastic model of the pore net. A function of reaction front size versus the thermal decomposition degree of the limestone particle proposed by Bhatia and Perlmutter (32, 33) is the base of the model. In the studies by Lech (28, 30) the changes of the pore net in unreacted core and in the arose lime layer are taken into account applying the specific permeability in the Darcy's equation. However in the modelling of the limestone particles thermal decomposition the problem of calculation of the limestone particles cracks is opened continuously. A surface of an interface solid – gas due to the cracks is increased

$$\xi = \frac{r_0 - r_z}{r_0 - r} \quad [4]$$

gdzie: r_0 jest promieniem początkowym ziarna wapienia, r_z – wewnętrznym promieniem ziarna wapienia podczas dekarbonatyzacji, r promieniem sferycznego frontu reakcji dysocjacji. Z chwilą zakończenia dysocjacji termicznej ziarna wartość współczynnika kurczliwości liniowej wynosi:

$$\xi_k = \frac{r_0 - r_k}{r_0} \quad [5]$$

gdzie: r_k jest końcowym promieniem dekarbonatyzowanego ziarna wapienia.

Uwzględnienie skurczu wapienia w obliczeniach dekarbonatyzacji ziarna wapienia miało duży wpływ na wynik obliczeń: położenie frontu dysocjacji jest bliższe geometrycznemu środkowi kulistego ziarna, temperatura frontu dysocjacji kulistego ziarna jest wyższa, szybkość jego dekarbonatyzacji większa. Jednak nie ma prostej zależności między skurczem objętościowym warstwy ziaren i liniowym skurczem ziarna wapienia po dekarbonatyzacji. Ziarna wapieni poddane dysocjacji termicznej zniekształcają się, tak że niejednokrotnie objętość ziarna mierzona po jego obrysie jest większa od objętości początkowej.

Jak już wspomniano w trakcie kalcynacji wapienia układ porów w nieprzereagowanym rdzeniu ulega zmianom (27, 28). Zarówno w nieprzereagowanym rdzeniu i w warstwie powstałego wapna powstają drogi szybkiej dyfuzji ditlenku węgla do gazów otaczających ziarno. W pracach Khinasta i innych (27) ewolucję układu porów ujmuje się poprzez zastosowanie stochastycznego modelu porów, którego podstawę stanowi funkcja wielkości frontu reakcji w zależności od stopnia dysocjacji ziarna zaproponowana przez Bhatię i Perlmuttera (32, 33). W pracach Lecha (28, 30) zmiany układu porów w nieprzereagowanym rdzeniu i powstałej warstwie wapna uwzględnia się poprzez wartość przepuszczalności właściwej w równaniu Darcyego. Jednak w modelowaniu dekarbonatyzacji ziaren wapienia nadal pozostaje otwarty problem obliczenia pęknięć ziaren wapienia podczas dekarbonatyzacji. Pęknięcia te zwiększają powierzchnię kontaktu ciała stałe – gaz ułatwiają z jednej strony transport ditlenku węgla do gazów otaczających ziarno. Z drugiej strony zwiększają powierzchnię wnikania ciepła do dekarbonatyzowanego ziarna. Obie te zmiany przyczyniają się do intensyfikacji procesu dekarbonatyzacji ziarna wapienia.

5. Model matematyczny wypalania wapna w piecu szybowym

Gordon i inni (34) w modelowaniu matematycznym pracy pieca szybowego opalanego gazem ziemnym do produkcji wapna użyli stałych wartości porowatości i przepuszczalności warstwy wsadu kamienia wapiennego. Porowatość i przepuszczalność są użyte zarówno w równaniu ciągłości na przepływ strumienia dekarbonatyzowanego wapienia w szybie pieca jak i strumienia gazu płynącego przez wsad. Parametry te wprowadzili również do rów-

facilitating carbon dioxide transport to the gas surrounding the decomposed particle on the one hand increasing the surface of heat transfer to the decomposed particle on the other hand. The both changes boost the intensification of limestone particle thermal decomposition.

5. Mathematical model of lime burning in a shaft furnace

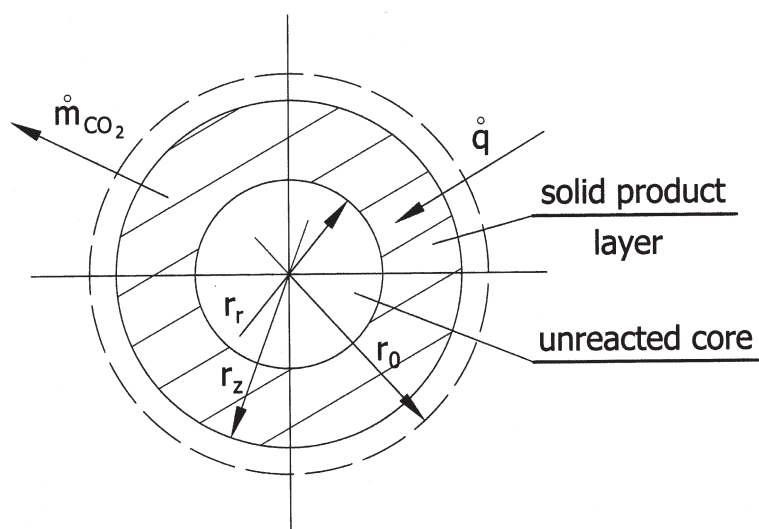
Gordon et al. (34) in modelling of a shaft furnace operation for production of lime apply the constant value of porosity and permeability of the limestone charge. The furnace is heated using natural gas. Porosity and permeability are applied both in the continuity equation for flow of a calcined limestone flux in the shaft of the furnace as well as for the gas flux flowing through the charge. They introduce the parameters to the equations of motion for the gas flux and the flux of the limestone in the shaft of the furnace. Next they use also the constant value of porosity of the charge layer in heat transfer equations for the gas flux and the flux of thermally decomposed of the limestone lumps. Furthermore an equation of mass transfer between gaseous and solid phases in the charge layer, the equations of state and the appropriate boundary conditions are included in the equation set of the model. The shrinkage of the thermally decomposed limestone lumps is neglected in the model.

The equations set of the mathematical model of the shaft furnace for burnt lime production incorporates the heat transfer equations for the each zone of the furnace and especially for the calcination zone and respect uniformity of gas flow in the cross-section of the furnace. The connection of heat transfer problems and the flows in the mathematical model of operation of the shaft furnace to make possible an analysis and optimization of the burning conditions of lime taking into account fuel consumption and the conditions of NO_x and CO formation. The worked out mathematical model was applied also for the choice of the optimal size of thermally decomposed limestone lumps, the choice of the preheating and calcination zones, and the choice of the location of the burners. In the next studies of the mathematical model of the shaft furnace operation for burnt lime production Gordon et al. (35) assumes the constant value of porosity of the limestone lumps layer in each furnace zone for the simplification of the model calculation. However they assume that in the distant less than the dimension of the cross - section of cylindrical furnace shaft from the tapping hole the motion of the lumps influence the porosity of the lump layer. But they introduce the porosity distribution of the charge layer on radius of the shaft resulting from the well – known increase of porosity of the charge layer in vicinity of the shaft wall (36) for the model calculation of the gas flux flow in the furnace shaft

The mathematical model by Gordon et al. (34, 35) of operation of the singular shaft furnace in which the preheating, calcination and cooling zones exist is based on the technological principle of heat and material countercurrent (37), which is proper for the preheating and cooling zones. According to the principle in countercurrent

nań ruchu dla strumienia gazów i wapienia w szybie pieca. Z kolei w równaniach wymiany ciepła dla strumienia gazów i dekarbonatyzowanych brył wapienia użyli również stałej wartości porowatości warstwy wsadu. W układ równań modelu wchodzi jeszcze równanie wymiany masy pomiędzy fazą stałą i gazową w warstwie wsadu, równania stanu oraz właściwe warunki brzegowe. W modelu nie uwzględniono skurczu brył dekarbonatyzowanego wapienia.

Układ równań modelu matematycznego pracy pieca szybowego do produkcji wapna zawiera równania wymiany ciepła w każdej ze stref pieca, a w szczególności w strefie kalcynacji oraz uwzględnia równomierność przepływu gazu w przekroju poprzecznym pieca. Połączenie zagadnień wymiany ciepła i przepływów w modelu matematycznym pracy pieca szybowego pozwala na analizę i optymalizację warunków wypalania wapna pod kątem zużycia paliwa i warunków tworzenia się NO_x oraz CO. Opracowany model matematyczny wykorzystany został również do doboru optymalnych wielkości kalcynowanych brył wapienia, doboru wysokości strefy podgrzewania i kalcynacji, lokalizacji palników. W dalszych pracach nad modelem matematycznym pracy pieców szybowych do wypalania wapna Gordon i inni (35) w celu uproszczenia obliczeń modelowych zakładają stałość porowatości warstwy ziarnistego wsadu we wszystkich strefach szybu pieca. Jedynie w odległości mniejszej niż średnica przekroju poprzecznego cylindrycznego szybu pieca od otworu upustowego przyjmują, że ruch materiału w szybie pieca wpływa na porowatość wsadu. Natomiast do obliczeń modelowych przepływu gazów w szybie pieca wprowadzają rozkład porowatości warstwy wsadu na promieniu szybu pieca wynikający ze znanego zwiększenia porowatości warstwy wsadu przy ścianach (36).



Rys. 5. Schemat dekarbonatyzowanego, kulistego i malejącego ziarna wapienia: r_0 – początkowy promień ziarna wapienia, r_z – zewnętrzny promień ziarna wapienia w chwili t , r_r – położenie frontu reakcji dysocjacji ziarna wapienia w chwili t , \dot{m}_{CO_2} – strumień ditlenku węgla opuszczającego front reakcji, \dot{q} – strumień ciepła dopływający do frontu reakcji

Fig. 5. Scheme of a thermally dissociated spherical and shrinking limestones particle: r_0 – the beginning radius of the limestone, r_z – the outer radius of the limestone particle in time t , r_r – the radius of the reaction front in the limestone particle in time t , \dot{m}_{CO_2} – the carbon dioxide flux leaving the reaction front, \dot{q} – the heat flux transported to the reaction front

the material is cooled to the lowest possible temperature in the cooling zone and the material is heated to the highest possible temperature in the preheating zone. But the principle is not proper for calcination zone in which apart from heat for heating of the thermally decomposed charge the considerable amount of heat is needed for the extremely energy - consuming reaction of thermal dissociation of limestones. The quantity of heat transferred from the hot gas to decarbonised lumps of the limestone is greater as greater is temperature difference between the gas and decomposed charge of the limestone.

In the shafts of the furnaces for production of burnt lime it is possible to achieve the greatest temperature difference between the hot gas and the limestone lumps in calcination zone using co-current flow of the hot gas and calcined material. The solution is applied with success in the parallel flow regenerative kilns for burning lime of Maerz Ofenbau AG (38, 39).

6. Contraction of volume of thermally decomposed layer of the limestone in cylindrical shaft

A change of the sizes of the thermally decomposed limestone samples is discussed by Boynton (1), who states, that in dependence on kind of the limestone in the beginning stage of calcination the volume of the limestone samples even increases. After thermal decomposition the linear sizes of the various limestone samples were smaller than the beginning sizes due to the shrinkage. Also Lech (40) makes known the value of the shrinkage of the linear sizes of the chosen limestone samples and the shrinkage of the Triassic limestone of the Tarnów Opolski deposit (41) equals about 11%.

In the paper (40) apart from the investigations of the shrinkage of the linear sizes of the samples the attention is paid at deformation of the cylindrical shape of the samples due to thermal decomposition. Relative motion of the limestone lumps during thermal decomposition due to the shrinkage of the lumps and also due to tapping of lime is the reason for the crushing of the lumps. The new grains produced due to the crushing fill the voids between decarbonised lumps. The shrinkage of the linear sizes, deformation of the shape, crushing, cracking of the decarbonised limestone lumps cause a contraction of the volume of the charge layer.

Presently studies of contraction of thermally decomposed layer containing the limestone lumps in a cylindrical shaft of a laboratory furnace are performed. The thickness and porosity of the layer containing the limestone grains is known before thermal decomposition. Moreover the shape of the grains and average dimension is known, too. The fraction of the grains sieved using a screen of 8 mm and fixed on a screen of 6.3 mm is used in the investigations. After thermal decomposition the thickness of the layer is

Model matematyczny Gordona i innych (34, 35) pracy pieca jednoszybowego, w którym występują strefy chłodzenia, kalcynacji i podgrzewania oparty jest na technologicznej zasadzie przeciwprądu materiałowego i cieplnego (37), która jest właściwa dla stref chłodzenia i podgrzewania. Zgodnie z treścią tej zasady w przeciwprądzie zawsze materiał jest chłodzony do najniższej możliwej temperatury w strefie chłodzenia, a w strefie podgrzewania materiał jest podgrzewany do najwyższej możliwej temperatury. Jednak zasada ta nie jest właściwa dla strefy kalcynacji, w której oprócz ciepła na podgrzanie dekarbonatyzowanego wsadu potrzeba jest znacznych ilości ciepła na wysoce energochłonną reakcję termicznej dysocjacji wapienia. Ilość wnikającego ciepła od gorącego gazu do dekarbonatyzowanych brył wapienia jest tym większa im większa jest różnica temperatury między gazem a dekarbonatyzowanym wsadem wapienia.

W szybach pieców do produkcji wapna osiągnąć można największą różnicę temperatur między gorącymi gazami w strefie kalcynacji a bryłami wapienia stosując współprąd cieplny w strefie kalcynacji. Rozwiązanie takie jest z powodzeniem zastosowane w piecach regeneracyjnych firmy Maerz Ofenbau AG (38, 39).

6. Kontrakcja objętości termicznie dysocjowanej warstwy wapienia w szybie cylindrycznym

Zmiana wymiarów dekarbonatyzowanych próbek wapienia jest omówiona przez Boyntona (1), który zauważa, że w zależności od rodzaju wapienia w początkowym stadium kalcynacji objętość próbki wapienia nawet zwiększa się. Po zakończeniu dekarbonatyzacji w wyniku skurczu wymiary liniowe próbek różnych wapieni były mniejsze od początkowych. Również Lech (40) podaje wartości skurczu liniowych wymiarów wybranych próbek wapieni, przy czym skurcz próbek wapienia triasowego ze złoża w Tarnowie Opolskim (41) wynosi około 11%.

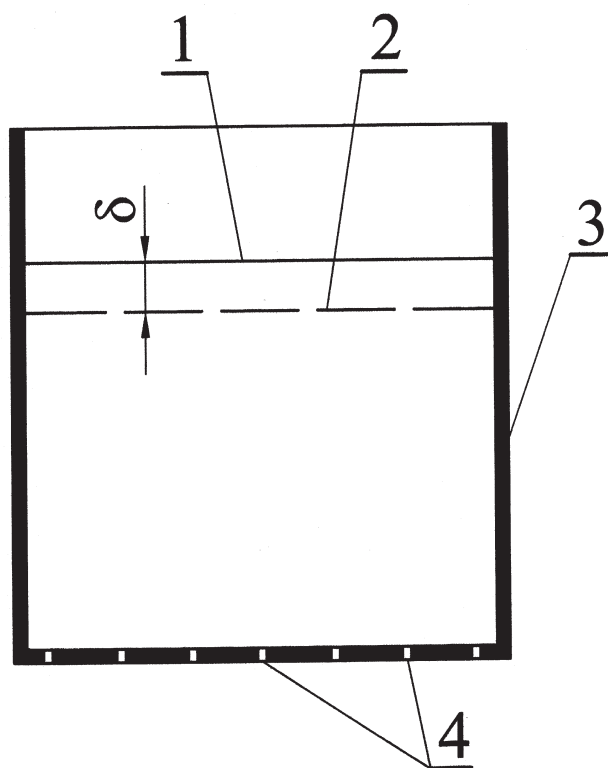
W pracy (40) oprócz badań skurczu liniowych wymiarów próbek zwrócono uwagę na deformację kształtu cylindrycznych próbek wapienia podczas dysocjacji. Ruch ziaren wapienia względem siebie występujący podczas dysocjacji na skutek skurczu brył jak również na skutek odbierania wapna powoduje ich rozkruszanie. Ziarna powstałe w wyniku rozkruszenia zapełniają pustki między dekarbonatyzowanymi ziarnami. Skurcz liniowych wymiarów, deformacja kształtu, rozkruszanie, pękanie dekarbonatyzowanych ziaren wapienia powodują zmniejszenie objętości warstwy wsadu.

Obecnie prowadzone są badania kontrakcji dysocjowanej warstwy ziaren wapienia w cylindrycznym szybie pieca laboratoryjnego. W chwili rozpoczęcia dysocjacji znana jest grubość i porowatość warstwy ziaren wapienia, ich kształt i średnia średnica. Do badań wybrano frakcję otrzymaną po przesianiu przez sito 8 mm i zatrzymaną na sicie 6,3 mm. Po dekarbonatyzacji ponownie mierzona jest grubość warstwy i masa ziaren powstałych w wyniku rozkruszenia.

measured again and mass of the grains which are produced during thermal decomposition due to the crushing is also measured.

7. Conclusions

1. The two approaches are distinguished in mathematical modelling of thermal decomposition of the limestone. They are:
 - the modelling of a singular particle (lump) of a limestone and
 - the modelling of thermal decomposition of a layer of a limestone particle (lump) charge.
2. The Seidel – Huckauf – Stark's model is a significant stage in the development of the mathematical modelling of thermal decomposition of the limestone. In the model for the description of thermal decomposition of limestone particle the reaction stages are introduced and the rate determining step is distinguished. This step decides about stationary state of the reaction and it is assumed that the thermal decomposition reaction occurs on the interface CaCO_3/CaO .
3. The next stage in the development of the mathematical modelling of thermal decomposition of the limestone is application by Hills the heat and mass balances for the description of thermal decomposition mechanism of calcium carbonate and the use of the Knudsen's diffusion for the determination of the value of the carbon dioxide flux diffusing in the created lime layer. The assumption about the equilibrium pressure of carbon dioxide on the reaction front which is specific for given temperature of the reaction front used by Hills permits a simplification of calculation of thermal decomposition time and degree of conversion.
4. Further stage of the mathematical modelling of thermal decomposition of limestone particle is introduction by Khinast et al. the reacting particle model. Khinast et al. assumes, that in the pore net of the unreacted core of decarbonised limestone particle the thermal dissociation of limestone occurs, too.
5. The one-dimensional model of thermal decomposition of limestone with the Darcy's equation for the description of transport of carbon dioxide through a lime layer is the next stage of the mathematical modelling development of decarbonisation of limestone. The experimentally determined value of specific permeability of created lime layer is applied in the Darcy's equation. The expansion of the reaction front surface caused by the cracks of the unreacted particle core due to decarbonisation, the ways of fast diffusion both in shrinking core and in created lime layer are taken into account in determination of the specific permeability value. On the base of the model the model of thermal decomposition of a spherical limestone particle including the shrinkage of the lime layer is worked out.
6. On a scale of mathematical modelling of thermal decomposition of charge consisting of the limestone lumps in a shaft furnace Gordon et al. besides application the fundamental heat and mass balances introduces the general balance of momentum



Rys. 6. Schemat ruchu warstwy wapienia w szybie cylindrycznym pieca laboratoryjnego podczas dekarbonatyzacji: 1 – górny poziom warstwy w chwili τ_0 , 2 – górny poziom warstwy po dekarbonatyzacji, 3 – ściana szybu cylindrycznego, 4 – otwory w dnie szybu cylindrycznego do wprowadzania do warstwy mieszaniny około 45% objętościowych ditlenku węgla i powietrza, δ – przemieszczenie górnego poziomu warstwy w wyniku dekarbonatyzacji

Fig. 6. Scheme of a limestone layer contraction in a cylindrical shaft of a laboratory furnace during thermal decomposition: 1 – the upper level of the layer in the beginning time τ_0 , 2 – the upper level of the layer after thermal decomposition, 3 – the wall of the cylindrical shaft, 4 – the orifices in a bottom of the cylindrical shaft for flow of a mixture containing of about 45% (vol.) of carbon dioxide and the rest of the air, δ – the shift of the upper level of the layer due to thermal decomposition.

7. Wnioski

1. Wyróżnia się dwa podejścia do modelowania matematycznego dekarbonatyzacji wapieni. Są to:
 - modelowanie termicznej dysocjacji pojedynczego ziarna (bryły) wapienia oraz
 - modelowanie termicznej dysocjacji wsadu ziaren (brył) wapienia.
2. Ważnym krokiem w rozwoju modelowania matematycznego dysocjacji termicznej wapieni jest model Seidela – Huckaufa – Starka, w którym do opisu dekarbonatyzacji ziarna wapienia wprowadzono etapy reakcji wyróżniając etap limitujący, decydujący o stanie stacjonarnym reakcji oraz przyjęto, że dysocjacja termiczna wapieni przebiega na granicy faz CaCO_3/CaO .
3. Kolejnym krokiem w rozwoju modelowania matematycznego dekarbonatyzacji wapieni było zastosowanie przez Hillsa bi-

for the description of the charge movement. It permits on calculation of temperature distribution of the charge, its degree of conversion or temperature of the shaft wall.

7. On the base of the experimental results the studies on the mathematical modelling of contraction of limestone charge in cylindrical shaft due to decarbonisation are conducted. It is assumed in the model, that the relative motion of the limestone particles during thermal decomposition caused among others by the shrinkage is the reason of their partial crushing. The new particles fill the voids between the decarbonised particles.

Acknowledgement

The author wish to thank the Polish Ministry of Science and Higher Education for their financial support, in the form of the grants recorded in AGH University of Science and Technology under the registration number 18.18.160.977 and 11.11.160.938.

Literatura / References

1. R. S. Boynton, Chemistry and technology of lime and limestone, John Wiley and Sons Inc., pp. 132 – 164, New York, London, Sydney 1966.
2. V. J. Azbe, Theory and practice of lime manufacture, Part I, Rock Product, Feb. 1953, pp. 100 – 103.
3. V. J. Azbe, Theory and practice of lime manufacture; Part II, Rock Product, March 1953, pp. 102 – 104.
4. J. Wührer, Données scientifiques et techniques relatives à la cuisson du calcaire, Rev. Matér. Constr., N° 519, pp. 339 – 347 (1958).
5. J. Wührer, Données scientifiques et techniques relatives à la cuisson du calcaire, Rev. Matér. Constr., N° 520, pp. 16 – 22 (1959).
6. A. Kacpia, Badania zależności czasu dysocjacji termicznej bryły wapienia w funkcji liczby Reynoldsa opływających ją gazów, Praca magisterska, AGH, Wydz. Inż. Mat. i Ceram., Kat. Techn. Mat. Bud., Kraków 2011.
7. G. Seidel, H. Huckauf, J. Stark, Technologie des ciments, chaux, plâtre, Edit. Septima, pp. 34 – 38, Paris 1980.
8. H. Eigen, Brennen von kleinstückigem Kalkstein im Querstromofen, Zement-Kalk-Gips, **10**, 9, pp. 346 – 354 (1957).
9. J. Wührer, G. Radermacher, Mathematische Behandlung des Problems der Entsäuerung von stückigen Carbonaten, insbesondere von Kalkstein, Chem. – Ing. Techn. **28**, pp. 328 – 336 (1956).
10. A. Müller, K. Ohme, Kinetische Untersuchungen zur Kalziumkarbonatzerersetzung im Kreislaufreaktor, Diss. HAB., Weimar 1972.
11. A. Müller, R. Schrader, K. Ohme, Kinetik der thermischen Dissoziation von Marmor im Flugstaubreaktor; Chem. Techn. **28**, 5, pp. 279 – 280 (1976).
12. K. Ohme, R. Schrader, A. Müller, Kinetik der thermischen Dissoziation von Kalkstein und Zementrohmehl im Flugstaubreaktor; Silikattechn., **26**, 12, pp. 403 – 407 (1975).
13. E. Cremer, W. Nitsch, Über die Geschwindigkeit der CaCO_3 -Zersetzung in Abhängigkeit vom CO_2 – Druck, Z.f. Elektrochem., **66**, pp. 697 – 702 (1962).
14. B. Vosteen, Physikalische und chemische Kinetik der thermischen Zersetzung von Kalk; Diss. TU, Braunschweig 1970.
15. A. Barański, Kinetyka chemiczna, in A. Bielański, et al. (eds.), Chemia fizyczna, pp. 833 – 838, PWN, Warszawa 1980.
16. J. Szekely, J. Evans, H. Y. Sohn, Gas – solid reactions, Academic Press, pp. 125 – 128, New York, San Francisco, London 1976.
17. A. Burghardt, G. Bartelmus, Inżynieria reaktorów chemicznych, Reaktory dla układów heterogenicznych, T. II, pp. 339 – 345, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2001.
18. P. A. Ramachandran, L. K. Doraiswamy, Modeling of noncatalytic gas – solid reactions, A. I. Ch. E. J., **28**, 8, 1982; pp. 881 – 900 (1982).

lansów ciepła i masy do opisu mechanizmu dysocjacji termicznej węglanu wapnia i przyjęcie dyfuzji Knudsena do określenia wielkości strumienia ditlenku węgla dyfundującego w powstałej warstwie wapna. Założenie o równowagowej prężności ditlenku węgla na froncie reakcji charakterystycznej dla danej temperatury frontu przyjęte przez Hillsa pozwala na uproszczenie obliczeń czasu dysocjacji i stopnia przereagowania kul z węglanu wapnia.

4. Dalszym etapem rozwoju modelowania matematycznego dekarbonatyzacji ziarna wapienia było wprowadzenie przez Khinasta i innych modelu reagującego ziarna. Khinast i inni założyli, że w porach nieprzereagowanego rdzenia kalcynowanego ziarna wapienia również zachodzi dysocjacja termiczna wapienia
5. Jednowymiarowy model dekarbonatyzacji wapienia wykorzystujący równanie Darcyego do opisu transportu ditlenku węgla przez warstwę wapna jest kolejnym etapem rozwoju modelowania matematycznego dysocjacji termicznej wapienia. W równaniu Darcyego zastosowano wyznaczoną doświadczalnie wartość przepuszczalności właściwej powstałej warstwy wapna uwzględniając rozwinięcie powierzchni reakcyjnej powodowane pęknięciami nieprzereagowanego rdzenia ziarna podczas dysocjacji termicznej i drogi szybkiej dyfuzji ditlenku węgla zarówno w malejącym rdzeniu jak i w wytworzonej warstwie wapna. Na podstawie tego modelu zbudowano model dysocjacji termicznej kulistego ziarna wapienia z uwzględnieniem skurczu warstwy wapna.
6. W zakresie modelowania matematycznego dekarbonatyzacji wsadu wapienia kawałkowego w piecu szybowym Gordon i inni oprócz stosowania podstawowych bilansów masy i ciepła wprowadzili ogólne bilanse pędu do opisu ruchu wsadu co pozwala na wyliczenie rozkładów temperatury wsadu, jego stopnia przereagowania czy temperatur ścian szybu.
7. Na podstawie wyników prac laboratoryjnych prowadzone są prace nad modelem matematycznym kontrakcji objętości wsadu wapienia w szybie cylindrycznym podczas dysocjacji termicznej. W modelu zakłada się, że ruch ziaren wapienia względem siebie podczas dysocjacji wywołany między innymi skurczem ziaren wsadu powoduje ich częściowe rozkruszanie, a powstające ziarna zapełniają przestrzenie międzyziarnowe.

Podziękowanie

Autor dziękuje Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za sfinansowanie niniejszej pracy z grantów zarejestrowanych w Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie pod nr 18.18.160.977 oraz 11.11.160.938.

19. J. Pioniowa, K. Gumiński, Statyka chemiczna, in A. Bielański, et al. (eds.), *Chemia fizyczna*, pp. 743 – 775, PWN Warszawa 1980.
20. M. D. Koretsky, *Engineering and chemical thermodynamics*, pp.457 – 458, John Wiley & Sons, Inc. 2004.
21. St. Bretsznajder, O przebiegu reakcji typu $A_{\text{ciało stałe}} + B_{\text{gaz}} \leftrightarrow C_{\text{ciało stałe}}$; in E. Błasiak et al. (eds.), *Kataliza i katalizatory*, pp. 329 – 373, PWT Warszawa 1952.
22. J. Dereń, J. Haber, R. Pampuch, *Chemia ciała stałego*, pp. 543 – 594, PWN Warszawa 1975.
23. F. P. Glasser, Kinetics of cement making reactions, 8° Congresso Internacional de Química do Cimento, vol.VI, pp. 15 – 32, 22 – 27 de setembro de 1986.
24. F. P. Glasser, Reactions occurring during cement making; in P. Barnes, (edit.) *Structure and performance of cements*, pp. 70 – 75, APS, New York, London 1983.
25. C. N. Satterfield, F. Feakes, Kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate, *A. I. Ch. E. J.*, **5**, 1, pp. 115 – 122 (1959).
26. A. W. D. Hills, The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate, *Chem. Eng. Sc.*, **23**, pp. 297 – 320 (1968).
27. 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**, pp. 623 – 634 (1996).
28. R. Lech, A mathematical model of thermal decomposition of limestones, Part 1 – Set of the model equations, *Sil. Ind.*, **73**, 11 – 12, pp. 205 – 218 (2008).
29. B. Bożek, A mathematical model of thermal decomposition of limestones, Part 2 – The algorithm of numerical calculation, *Sil. Ind.*, **74**, 7 – 8, pp. 189 – 193 (2009).
30. R. Lech, Mathematical model of the thermal dissociation of spherical limestone grain with regard to shrinkage, Part 1: Equation set of the model, *CWB*, vol. XVII/LXXVIII, No.5, pp. 257 – 269 (2011).
31. B. Bożek, Mathematical model of the thermal dissociation of spherical limestone grain with regard to shrinkage. Part 2: Numerical algorithm of calculation, *CWB*, vol. XVII/LXXVIII, No.5, pp. 270 – 277 (2011).
32. S. K. Bhatia, D. D. Perlmutter, A random pore model for fluid – solid reactions: I. Isothermal, kinetic control, *A. I. Ch. E. J.*, **26**, 3, pp. 379 – 386 (1980).
33. S. K. Bhatia, D. D. Perlmutter, A random pore model for fluid – solid reactions: II. Diffusion and transport effects, *A. I. Ch. E. J.*, **27**, 2, pp. 247 – 254 (1981).
34. Y. M. Gordon, M. E. Blank, V. V. Madison, P. R. Abovian, New technology and shaft furnace for high quality metallurgical lime production, *Proceedings of Asia Steel International Conference – 2003*, Vol – 1; pp.1.b.1.1 – 1.b.1.6, Jamshedpur, India, April 9 – 12, 2003.
35. Y. M. Gordon, V. Shvidkiy, Y. Yaroshenko, Optimization of the design and operating parameters of shaft furnaces, *METEC Congress, 2003*, 3rd International Conference on Science and Technology of Ironmaking, pp.311 – 316, Düsseldorf, June 16 – 20, 2003.
36. D. J. Cumberland, R. J. Crawford, *The packing of particles*, Elsevier, pp. 99 – 118, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1987.
37. S. Bretsznajder, *Podstawy technologii ogólnej*, in W. Bobrownicki, A. Justat, S. Pawlikowski, (eds.), *Technologia chemiczna nieorganiczna*, pp. 44-49, WNT, Warszawa 1965.
38. Maerz Ofenbau AG, *The MAERZ parallel flow regenerative lime kilns*, pp. 3-19, Zürich 2002.
39. H. Piringer, A. Loebner, Optimization of capital costs during the development of a new generation of Maerz PFR lime kilns, *Zement Kalk Gips*, **57**, 2, pp. 40 – 49 (2004).
40. R. Lech, Thermal decomposition of limestone: Part – 2 Influence of contraction, phase composition, phase concentrations and heating on calcination time, *Sil. Ind.*, **71**, 7 – 8; pp. 110 – 114.
41. A. Bolewski, M. Budkiewicz, P. Wyszomirski, *Surowce ceramiczne*, pp.231 – 233, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1991.