

Front reakcji dekarbonatyzacji wapienia

The front of the thermal decomposition of the limestone

1. Wstęp

Główną fazą występującą w wapieniach jest kalcyt CaCO_3 (1-3). Obok kalcytu w składzie fazowym wapienia znajdować się mogą w niewielkiej ilości dolomit, minerały grupy SiO_2 np. kwarc, minerały ilaste np. smektyt, minerały siarczanowe oraz tlenki i wodorotlenki żelaza. Na mineralny skład wapienia ma wpływ wiele czynników i ulega on zmianom w zależności od procesów geologicznych, które uformowały złożę.

Termiczną dysocjację węglanu wapnia można zapisać w formie schematycznej reakcji [4]:



gdzie: indeksy S, G oznaczają ciało stałe i gaz. Dysocjacja węglanu wapnia zachodzi gdy zostanie on podgrzany do temperatury, w której nie jest już trwały, w warunkach panującego ciśnienia parcjalego CO_2 . Szybkość reakcji będzie zależała od tego ciśnienia i będzie rosła jeżeli powstający w wyniku dysocjacji ditlenek węgla będzie usuwany z reagującego układu. Standardowa entalpia reakcji [1] w temperaturze 298,15 K wynosi około 183,2 kJ/mol.

W oparciu o wyniki badań dysocjacji termicznej CaCO_3 Zawadzki i Bretsznajder stwierdzili (5), że reakcja [1] rozpoczyna się od powstawania zarodków tlenku wapniowego i przebiega dalej głównie na powierzchni międzyfazowej CaCO_3/CaO .

Według Glassera model reakcji dysocjacji termicznej krystalitu kalcytu składa się z następujących etapów (6, 7):

- 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 węglanu wapnia. Stopniowo może zachodzić również rekrytalizacja CaO ,
- III etap, dysocjacja kalcytu pod narastającą warstwą produktu, której szybkość jest limitowana wielkością strumienia ciepła dopływającego do granicy międzyfazowej CaO/CaCO_3 i wielkością strumienia gazowego CO_2 odprowadzanego przez po-

1. Introduction

The main phase appearing in the limestones is calcite CaCO_3 (1-3). Beside of calcite in the phase content of limestone dolomite, the minerals of SiO_2 group e.g. quartz, clay minerals e.g. smectite, sulphate minerals, ferric oxides and ferric hydroxides are liable to occur in a small quantity. A lot of the factors influence on the mineral content of the limestone and it changes according to the geological processes, which formed the deposit.

Thermal decomposition of calcite contained in the limestone runs according to the following reaction [4]:



where: subscripts S, G mean solid and gas. Thermal decomposition of the limestone occur when the limestone is heated to the temperature in which the limestone is not stable in the given condition of prevailed CO_2 partial pressure. The reaction rate depends on the pressure and it increases if rising carbon dioxide will be removed from the reacting system. The standard enthalpy of the reaction [1] in the temperature 298,15 K equals about 183,2 kJ/mol.

As a result of study of CaCO_3 thermal decomposition Zawadzki and Bretsznajder concluded that the reaction [1] starting from the formation of the nucleuses of calcium oxide and runs mainly on the CaCO_3/CaO interface.

According to the Glasser's model of the thermal decomposition of calcite crystallite the process consists of the following stages (6, 7):

- 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 sites 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

rowatą warstwę produktu CaO do atmosfery otaczającej ziarno kalcytu.

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.

Przytaczając prace wielu badaczy Hills (8) w swych badaniach dekarbonatyzacji węgla wapnia, w których stosował kulki wykonane ze strącanego węgla wapnia, o wymiarach 5 do 8 μm przyjmuje, że front termicznej dysocjacji węgla wapnia stanowi wyraźną granicę pomiędzy powstałą warstwą tlenku wapnia a nieprereagowanym węglanem wapnia. Wielu autorów posługuje się modelem, w którym zakłada się, że nieprereagowany węglan wapnia tworzy w próbce nieporowaty rdzeń o malejącej objętości, a reakcja zachodzi na powierzchni międzyfazowej CaO/CaCO₃ (9-11). Model malejącego rdzenia jest zastosowany również przez Seidel'a i innych (12) do analizy dekarbonatyzacji ziarna wapienia.

Khinast i inni (13) badając termiczną dysocjację wapienia przyjęli, że pomimo niewielkiej porowatości rdzenia ulegającego dysocjacji ziarna wapienia, na powierzchni występujących w nim porów również zachodzi dysocjacja CaCO₃. W ten sposób zdefiniowano model reagującego ziarna, którego skrajnymi przypadkami są model malejącego rdzenia i model homogeniczny (9, 11).

W badaniach wpływu rodzaju wapienia na szybkość dekarbonatyzacji autor (14, 15) posługuje się modelem malejącego rdzenia. Jednak w bilansie masy uwzględnia całkowity strumień ditlenku węgla, przepływający przez warstwę produktu podczas dekarbonatyzacji ziarna wapienia.

Ze względu na różne założenia o przebiegu frontu reakcji dysocjacji termicznej ziarna wapienia przyjmowane w modelowaniu tego procesu przez różnych autorów (4, 8, 13, 14, 15) w niniejszym artykule przedstawiono wyniki doświadczeń, których celem było zbadanie położenia tego frontu dysocjacji w sześciennym i cylindrycznym próbce wapienia.

2. Opis doświadczeń

2.1. Rodzaj wapienia

Do badań przebiegu frontu dekarbonatyzacji wybrano wapień dewoński, pochodzący ze złoża w Trzuskawicy. Właściwości tego wapienia są szczegółowo opisane w pracy (16). Badanie składu fazowego wapienia przeprowadzone przy użyciu analizy rentgenowskiej wykazało, że kalcyt stanowi około 99% masy, a na resztę przypada dolomit i kwarc. W mikrostrukturze wapienia występują ziarna o bardzo różnych rozmiarach. Porowatość całkowita wynosi około 1,4%, a porowatość zamknięta około 0,1%.

2.2. Kształt próbek

Do badań przebiegu frontu dysocjacji termicznej wapienia przygotowano próbki sześciennie i cylindryczne. Na ścianach próbek

carbon dioxide gas flux value transferred through porous layer of CaO to the atmosphere surrounding the crystallite of calcite.

In the Glasser'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.

Quoting the work results of many researchers Hills (8) in his investigations of thermal decomposition mechanism of calcium carbonate in which the spheres made of precipitated calcium carbonate, which calcite rhombohedron cross – size equals 5 to 8 μm assumed that the front of the thermal decomposition provides a clear boundary between formed calcium oxide layer and unreacted calcium carbonate. A lot of the authors use a reaction model with an assumption that unreacted calcium carbonate is a core devoid of the pores. Volume of the core decreases in accordance with the progress of the reaction and the reaction occurs on the phase interface CaO/CaCO₃ (9-11). The model is called the shrinking – core model and it is also used by Seidel et al. (12) for analysis of thermal decomposition of limestone particle.

Khinast et al. (13) investigating the thermal decomposition of limestone's assumed that despite low porosity of the core of the calcined limestone particle on the surface of the unreacted core pores takes place the reaction of CaCO₃ thermal decomposition. In this way they defined the reacting particle model, which utmost cases are the shrinking core model and the uniform conversion model (9, 11).

In the investigations on the impact of the kind of calcined limestone at the rate of thermal decomposition the shrinking core model is used (14, 15). However, the carbon dioxide total flux is used in calculation of mass balance for flow of carbon dioxide through product layer during calcination of the limestone particle.

Due to various assumptions referring to the shape of limestone particle thermal decomposition reaction front assumed in the modeling of limestone particle calcination by various authors (4, 8, 13, 14, 15) the results of the experiment are shown, which target was the investigation of the reaction front position in a cubic and cylindrical sample of the limestones.

2. Experiment

2.1. Chosen limestone

Devonian limestone of the Trzuskawica deposit was chosen for the investigations of the shape of decarbonizing front. The properties of the limestone are described in detail in the paper (16). The investigation of the phase content performed using X - ray analysis shows 99% content of calcite in the sample weight, the rest falls to dolomite and quartz. Microstructure of the limestone consists of the crystallites of very different sizes. Total porosity is about 1.4% and closed porosity is about 0.1%.

wykonano otwory do stykowego pomiaru temperatury za pomocą termoelementu Pt – PtRh10. Wymiary próbek oraz punkty pomiaru temperatury pokazano na rysunkach 1 i 2. Punkt pomiaru temperatury, znajdujący się w pobliżu naroża próbki sześcienniej, wybrano ze względu na największą jego odległość od przypuszczalnego przebiegu frontu dekarbonatyzacji próbki wapienia. Przed kalcynacją próbki wapienia dojrzewały w stałych warunkach temperatury i wilgotności przez okres 9 miesięcy.

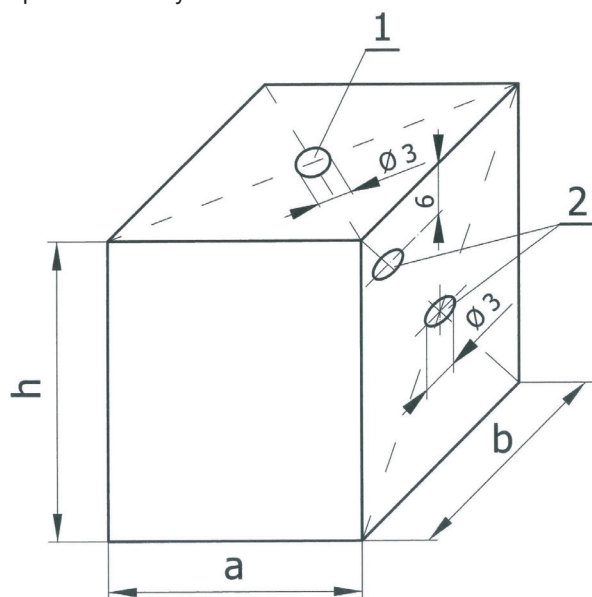
2.3. Kalcynacja próbek

Do dekarbonatyzacji próbek wapienia zastosowano pionowy piec elektryczny z komorą cylindryczną o średnicy $\Phi 120$ mm, opisany w pracach (14, 18). Próbki umieszczono w komorze pieca tak, aby oś próbki i komory cylindrycznej pokrywały się. Dysocjację termiczną próbek prowadzono do założonego stopnia przereagowania wynoszącego około 25%. Po wskazaniu przez wagę ubytku masy próbki odpowiadającą osiągnięciu założonego stopnia przereagowania kalcynację przerywano szybko wyjmując próbkę z pieca i umieszczając ją w eksykatorze nad żelem krzemionkowym.

Kalcynację próbek prowadzono w atmosferze powietrza sprężonego (mieszanina około 79% N_2 + około 21% O_2 ; azot numer CAS 7727 – 37 – 9; tlen numer CAS 7782 – 44 – 7), którego przepływ w komorze pieca wynosił $V = 5 \cdot 10^{-5}$ m³/s. Ciśnienie barometryczne podczas kalcynacji próbki cylindrycznej i sześcienniej wynosiło odpowiednio 1018 hPa i 1012 hPa. Wraz z szybkością reakcji zmieniała się wielkość strumienia CO_2 opuszczającego próbkę do atmosfery ją otaczającej (17).

2.4. Obserwacje przebiegu frontu reakcji

Po ochłodzeniu, próbki przecinano symetrycznie na dwie połowy jak to pokazano na rysunku 3.



Rys. 1. Sześcienna próbka wapienia; $a \approx b \approx c \approx 50$ mm: 1, 2 – miejsca pomiaru temperatury powierzchni próbki metodą stykową przy użyciu termopar (17)

Fig. 1. The view of the cubic sample of the limestone $a \approx b \approx c \approx 50$ mm: 1, 2 – the places of the temperature measurement of the sample surface using a contact method and applying the thermocouples (17)

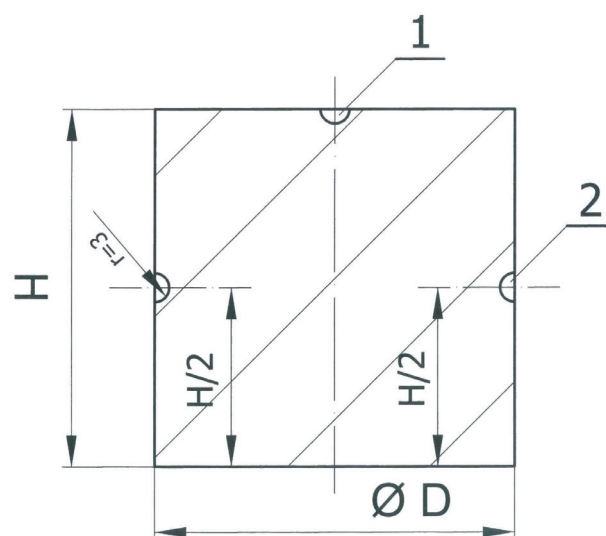
2.2. Shape of limestone samples

The cubic and cylindrical samples of the limestone were used in the investigations of the thermal decomposition reaction front shape. The holes were made on the walls of the samples for measurement of temperature of the wall using Pt – PtRh10 thermocouple. The geometry of the samples and the places of the temperature measurements are shown in figures 1 and 2. The place of the temperature measurement was located in vicinity of the sample corner which was chosen in view of the biggest distance of the point from the presumable front of the reaction running inside calcined limestone sample. Before calcination the limestone samples were seasoned in the stable conditions of temperature and humidity through 9 months.

2.3. Calcination of the samples

Calcination of the limestones samples has been performed using the vertical electric furnace equipped in the cylindrical chamber which dimension equals 120 mm. The furnace is in detail described in the sources (14, 18). The samples have been placed into the furnace chamber in the way that the geometrical axis of the sample and the chamber overlap. Thermal decomposition of the samples was executed to the assumed ratio of calcination equaling about 25%. After diminution of the sample mass measured using a balance indicating to the assumed ratio of thermal decomposition of the sample calcination has been rapidly interrupted by taking out the sample from the furnace and placing it in an exsiccator over silica gel.

Calcination of the cubic and cylindrical samples have been performed in the atmosphere of air (mixture about 79% N_2 and about 21% O_2 ; the CAS number of nitrogen 7727 – 37 – 9; the CAS number of oxygen 7782 – 44 – 7) The air flux given to the furnace chamber equaled $V = 5 \cdot 10^{-5}$ m³/s. Barometric pressure during



Rys. 2. Przekrój poprzeczny próbki cylindrycznej wapienia; $H \approx D \approx 50$ mm: 1, 2 – miejsca pomiaru temperatury powierzchni próbki metodą stykową przy użyciu termopar (17)

Fig. 2. The cross – section of the cylindrical sample $H \approx D \approx 50$ mm: 1, 2 – the places of the temperature measurement of the sample surface using a contact method and applying the thermocouples (17)

Po przecięciu próbek powierzchnie przekroju oczyszczono za pomocą sprężonego powietrza. Następnie za pomocą wiertła rurkowego pobrano materiał do analizy termicznej. Ze względu na pokrywanie się osi symetrii próbek i komory grzewczej materiał do badań pobrano w wybranych punktach leżących na liniach przerywanych pokazanych na rysunku 4.

Pobrane próbki ucierano w moździerzu agatowym. Przygotowany preparat poddano analizie termicznej w aparacie firmy TA Instruments model 2960 SDT pozwalającym na równoczesne analizy TG - DTA. Z aparatem tym sprzężony był kwadropolowy spektrometr masowy firmy Balzers model ThermoStar 300, umożliwiający analizę gazów wydzielanych przez próbkę. Szybkość wzrostu temperatury wynosiła 10 °C/min, a pomiary wykonywano w atmosferze powietrza syntetycznego (mieszanina 21% O₂ w azocie; azot numer CAS 7727 – 37 – 9; tlen numer CAS 7782 – 44 - 7) podawanego do komory grzewczej pieca z wydajnością 100 ml/min. Próbką znajdowała się w otwartym naczyniu platynowym (19).

3. Wyniki badań

3.1. Ocena wizualna próbek

Na rysunku 5 pokazano próbki wyjęte z pieca. Na powierzchni próbek występowały liczne spękania o ostrych krawędziach. Są to pęknięcia powstałe w wyniku skurczu próbki podczas dysocjacji termicznej.

Na rysunkach 6 i 7 pokazano powierzchnie przekroju próbek, odpowiednio sześcienną i walcową. Front reakcji stanowi widoczną gołąm okiem granicę pomiędzy zewnętrzną, jasną warstwą tlenku wapnia a ciemnym rdzeniem nieprzereagowanego wapienia. Front reakcji przebiega równoległe do ścian kalcynowanej próbki, natomiast w pobliżu naroży jest spłaszczony. W obszarach tych następuje nakładanie się na siebie strumieni ciepła (20) i lokalny wzrost temperatury próbki, w związku z czym reakcja przebiega szybciej, co przyspiesza także przemieszczanie się jej frontu w kierunku środka próbki wapienia. Jest to widoczne na przekrojach poprzecznych próbek pokazanych na rysunkach 6 i 7.

Na przekrojach próbek pokazanych na rysunkach 6 i 7 widać liczne spękania rdzenia wapienia, powstałe pod wpływem nagrzewania próbki podczas kalcynacji, naturalne spękania wapienia oraz spękania w zewnętrznej warstwie próbki tlenku wapnia powstałe na skutek skurczu. Na obu rysunkach 6 i 7 widać znaczne zniekształcenia przebiegu frontu reakcji związanych ze spękaniem skurczowymi warstwy tlenku wapnia spowodowanymi mniejszą gęstością tej fazy. We wnętrzu nieprzereagowanego rdzenia występują mikroobszary o białym zabarwieniu, wskazujące na obecność CaO.

Na rysunku 6 zaznaczono miejsca poboru próbek materiału do analizy termicznej. próbki 2, 3, 4 pobrano z rdzenia próbki w miejscach, w których jej powierzchnia przekroju miała ciemne zabarwienie.

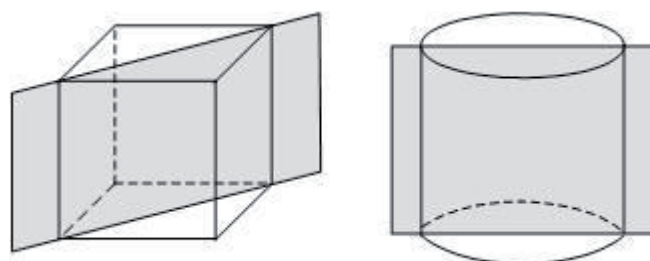
calcination of the cylindrical and cubic samples equaled accordingly 1018 hPa and 1012 hPa. Together with the reaction rate the value the carbon dioxide flux leaving the sample to the surrounding gases of the calcined sample has been changed (17).

2.4. Investigation of the shape of the reaction front

After cooling the samples have been cut according to the scheme shown in figure 3.

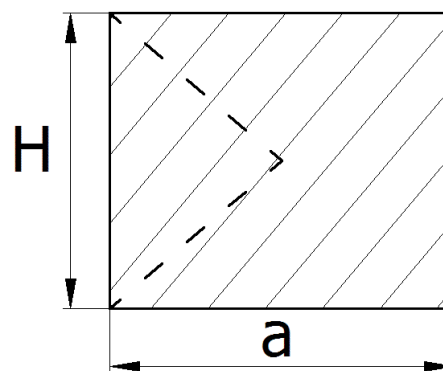
After cutting the cross-sectional areas of samples have been purified with compressed air. Subsequently using a tube drill a portion of the sample material was taken for thermal analysis. In view of the sample symmetry and the symmetry of their heating the material for thermal analysis have been taken in the chosen points situated on the dashed lines shown in figure 4.

The material samples were grinded in an agate mortar. The ready material sample was taken to the thermal analysis using apparatus TA Instruments model 2960 SDT for simultaneous TG – DTA analysis. The apparatus was coupled with the quadrupole mass spectrometer of Balzers company model ThermoStar 300 enabling EGA analysis of the gases emitted by the sample. The measurement was performed at the heating coefficient $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. in a synthetic air atmosphere (mixture of 21% O₂ in nitrogen; the CAS number of nitrogen 7727 – 37 – 9; the CAS number of oxygen 7782 – 44 - 7) delivered to the heating chamber of the apparatus at the rate of 100 ml/min. The sample was placed in an opened cylindrical measurement vessel made of platinum (19).



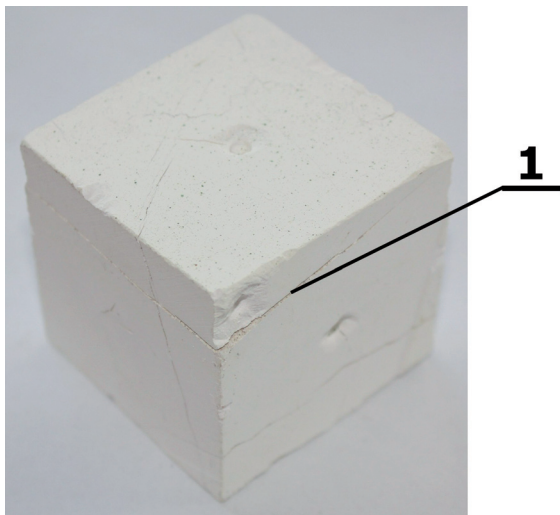
Rys. 3. Płaszczyzna przecięcia próbek (17)

Fig. 3. Scheme of the cut of the cubic and cylindrical samples (17)



Rys. 4. Przekrój poprzeczny próbki z zaznaczonymi liniami, wzdłuż których pobierano próbki do analizy termicznej (17)

Fig. 4. The cross - section of calcined sample with the dashed lines, along which the sample material was taken for thermal analysis (17)



Rys. 5. Próbkę wapienia po kalcynacji: 1 – pęknięcia skurczowe (17)

Fig. 5. The samples after calcination: 1 – shrinkage crack (17)

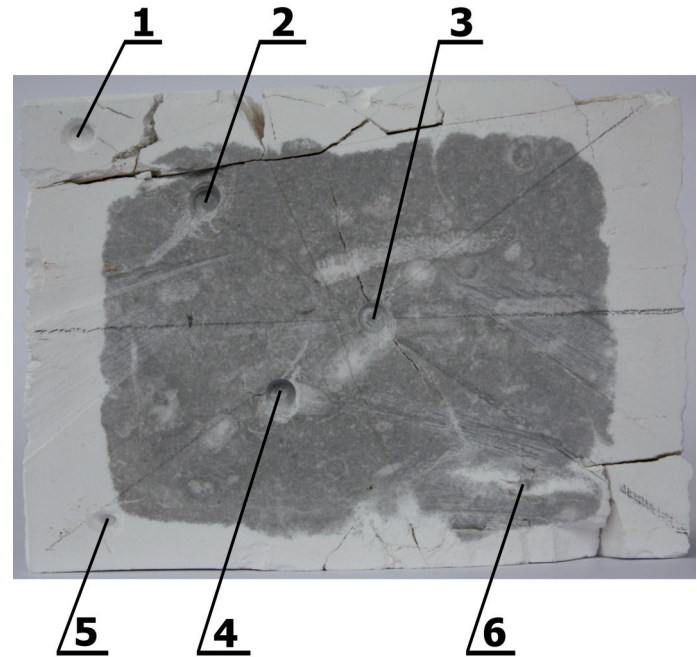
3.2. Analiza termiczna próbek materiału pobranego w wybranych punktach przekroju próbki

Na rysunku 8 pokazano krzywą DTA dla materiału pobranego w punkcie 4 widocznym na rysunku 6. Na tej krzywej widać pik endotermiczny wynikający z dysocjacji termicznej węgla wapnia zawartego w nieprzereagowanym, malejącym rdzeniu próbki wapienia. Ten sam wynik otrzymano dla materiału pobranego w punktach 2 i 3 pokazanych na rysunku 6.

4. Wnioski

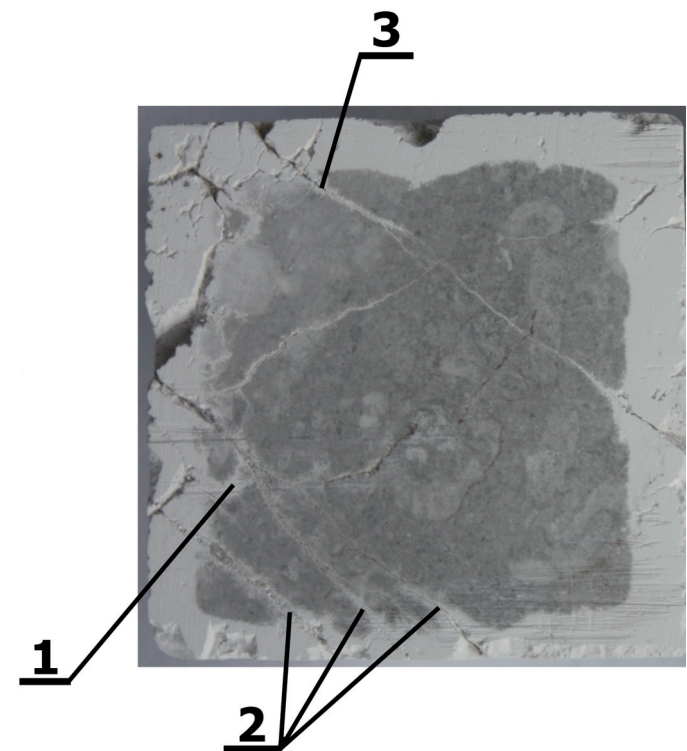
Otrzymane wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Front dysocjacji termicznej wapienia stanowi widoczną gołym okiem granicę pomiędzy zewnętrzną, jasną warstwą tlenku wapnia a ciemnym rdzeniem nieprzereagowanego wapienia.
2. Na kształt frontu reakcji dysocjacji termicznej wapienia wpływają:



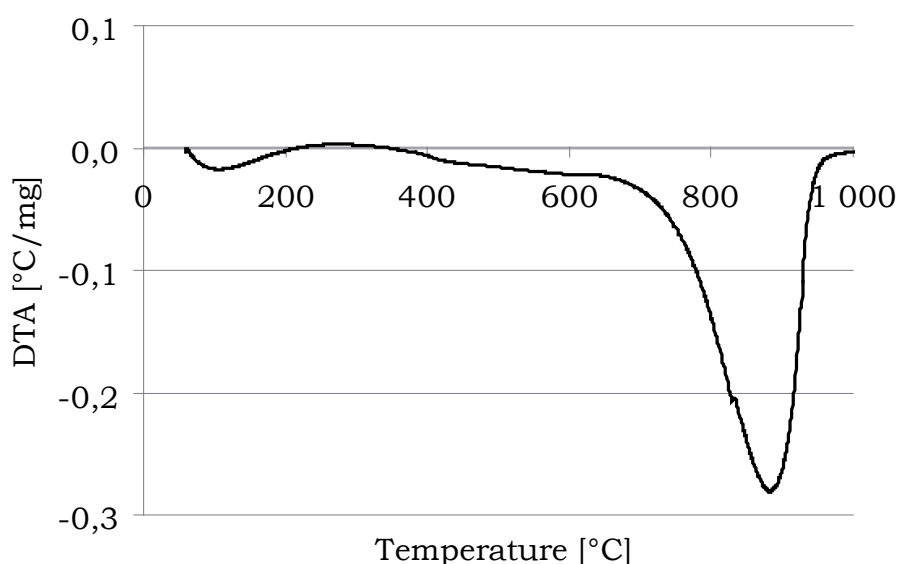
Rys. 6. Przekrój poprzeczny próbki sześcienniej wapienia (17): cyframi oznaczono miejsca poboru próbek do analizy termicznej

Fig. 6. The cross – section of the cubic sample of the limestone (17): the places of the taking of the material samples for thermal analysis are marked by the numbers



Rys. 7. Przekrój poprzeczny próbki walcowej wapienia (17): 1, 2 i 3 były spękaniem w próbce wapienia, których ściany uległy dysocjacji termicznej

Fig. 7. The cross – section of the cylindrical sample of the limestone (17): 1, 2, 3 are the cracks in the sample, which the walls undergone of the thermal dissociation



Rys. 8. Wynik analizy DTA materiału pobranego w punkcie oznaczonym numerem 4 pokazanym na rysunku 6 (17)

Fig. 8. The result of DTA analysis for the material taken in the place marked by number 4 shown in figure 6 (17)

- pęknięcia, które występują w próbce, a powstają prawdopodobnie podczas kruszenia wapienia w trakcie przygotowania próbek, oraz
 - spękania, które są wynikiem działania naprężeń termicznych oraz skurczu próbek.
3. Front reakcji przebiega równoległe do ścian kalcynowanej próbki, natomiast w pobliżu naroży jest spłaszczony. W obszarach tych następuje nakładanie się na siebie strumieni ciepła i lokalny wzrost temperatury próbki, w związku z czym reakcja przebiega szybciej, co przyspiesza także przemieszczanie się jej frontu w kierunku środka próbki wapienia.
 4. Postępujący do wnętrza próbki front dekarbonatyzacji wapienia ulega zniekształceniu rozwijając się wewnątrz porów i spękań malejącego rdzenia kalcynowanej bryły (ziarna) wapienia.
 5. Do modelowania dekarbonatyzacji wapienia nie można stosować modelu malejącego rdzenia w jego wyjściowej postaci, gdyż w rzeczywistości dysocjacja termiczna wapienia zachodzi również na powierzchni pęknięć i porów występujących w rdzeniu dekarbonatyzowanej bryły wapienia. Model malejącego rdzenia można dostosować do matematycznego opisu dekarbonatyzacji bryły wapienia poprzez zastosowanie efektywnej powierzchni frontu reakcji dysocjacji termicznej wapienia.

Podziękowania

Autorzy dziękują dr inż. Ryszardowi Gajerskiemu z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie za pomoc w wykonaniu analizy termicznej.

3. Results

3.1. Visual examination of the samples

The outside views of the samples taken out of the furnace are shown in figure 5. The numerous cracks with the sharp edges are observed on the walls of the samples. They are the shrinkage cracks resultant during thermal decomposition.

The views of the cross – section plane of the cubic and cylindrical samples are shown in figures 6 and 7. The border between outer, light lime layer and dark, unreacted limestone core visible by unarmad eye is recognized as the reaction front. The shape of the reaction front is parallel to the walls of calcined sample, but it is flattened in vicinity of the corners. In the vicinity of the corners the heat fluxes from various directions overlap (20) and the local increase of temperature occurs. Therefore, the reaction is faster and it is the reason of acceleration of the reaction front move in the direction of the calcined sample center. It is visible on the sample cross – sections shown in figure 6 and 7.

The numerous cracks of the limestone core formed during the heating of the sample while calcination, natural cracks of the limestone and the cracks visible on the outer layer of the sample (in lime) caused by shrinkage are visible at the cross-sections of the samples shown in figures 6 and 7. On the both photographs shown in figures 6 and 7 the considerable deformations of the reaction front in the vicinity of the shrinkage cracks in the produced lime layer is caused by the lower density of the phase. Inside of the unreacted core occur the very little spaces with white colour indicating the presence of CaO.

On the photograph shown in figure 6 the places from where the samples of the material were taken for the thermal analysis are marked by the numbers. The material samples from places 2, 3, 4 were taken from the core in the places where the color of the material was dark.

3.2. Thermal analysis of the material samples taken in the chosen places of the sample cross – section

The DTA curve is shown in figure 8 for the material sample taken at the place marked by number 4 shown in figure 6. The deep endothermic peak is visible on the shape of the curve, which is caused by thermal decomposition of calcium carbonate contained in unreacted shrinking core of the limestone. The same results are obtained for the material taken at the points marked by 2 and 3 in figure 6.

Jednocześnie autorzy dziękują Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za częściowe sfinansowanie niniejszej pracy z grantu zarejestrowanego w Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie pod nr 18.18.160.977.

Literatura / References

1. S. Kozłowski, Surowce skalne Polski, Wyd. Geologiczne, str. 152-157, Warszawa 1986.
2. P. Wyszomirski, K. Galos, Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego, str. 129-140, Wydawnictwa AGH, Kraków 2007.
3. R. Lech, Porównanie czasu dekarbonatyzacji wybranych wapniowych surowców węglanowych. Część I: Własności fizykochemiczne i mikrostruktury, *Materiały Ceramiczne*, **3**, 89-96 (2003).
4. R. S. Boynton, Chemistry and technology of lime and limestone, pp. 3-4, 132-164, John Wiley and Sons Inc., New York, London, Sydney 1966.
5. St. Bretsznajder, O przebiegu reakcji typu $A_{\text{ciało stałe}} + B_{\text{gaz}} \rightleftharpoons C_{\text{ciało stałe}}$; in E. Błasiak et al.; *Kataliza i katalizatory*, pp. 329-362, PWT, Warszawa 1952.
6. F. P. Glasser, Kinetics of cement making reactions, 8th ICCO Rio de Janeiro, vol.VI, pp. 15-32, 1986.
7. F. P. Glasser, Reactions occurring during cement making; in Barnes, P. (edit.); *Structure and performance of cements*, pp. 70-75, APS, New York, London 1983.
8. A. W. D. Hills, The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate, **23**, 297-320, *Chem. Eng. Sc.* (1968).
9. D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidization engineering*, Butterworth – Heinemann, An imprint of Elsevier, pp. 449 – 479, Boston 1991.
10. J. Szekely, J. W. Evans, H. Y. Sohn, *Gas – solid reactions*; pp. 125-128, Academic Press, New York, San Francisco, London 1976.
11. A. Burghardt, G. Bartelmus, *Inżynieria reaktorów chemicznych*, t. II, pp. 330-350, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
12. G. Seidel, H. Huckauf, J. Stark, *Technologie des ciments, chaux, plâtre*, pp. 32-38, Edit. Septima, Paris 1980.
13. 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**, 623-634, (1996).
14. R. Lech, Termiczny rozkład wapieni: transport masy i ciepła, *Ceramika*, **105**, 83-99, Kraków 2008.
15. R. Lech, Model matematyczny dysocjacji termicznej kulistego ziarna wapienia z uwzględnieniem skurczu, Część I: Układ równań modelu, *Cement Wapno Beton*, **5**, 257-269 (2011).
16. R. Lech, Właściwości wapieni i produktu ich dysocjacji termicznej. Część I. Wapienie, *Cement Wapno Beton*, **3**, 148-160 (2011).
17. K. Borowiec, Badanie kształtu frontu reakcji dysocjacji termicznej walcowych i sześciennych brył wapienia w funkcji czasu reakcji, *Praca magisterska*, AGH Kraków 2011.
18. R. Lech, J. Obląkowski, Sposób analizy termicznej oraz urządzenie do analizy termicznej, Patent PL 209221 B1; 13.04.2004.
19. *Universal analysis – Operator's manual*; TA Instruments, pp. 6-34, February 1997, New Castle, DE.
20. B. Staniszewski, *Wymiana ciepła. Podstawy teoretyczne*, str. 87-92, PWN, Warszawa 1979.

4. Conclusions

The results of the above described experiment allow to formulate the following conclusions:

1. The visible border to the unarmad eye between outer, light layer of calcium oxide and dark core of the unreacted limestone is the thermal decomposition reaction front.
2. The cracks observed in the sample and originating probably during crushing of the limestone for preparation of the sample and cracks originating due to thermal stresses and the shrinkage of the samples have an influence on the shape of the reaction front during thermal decomposition of the limestones.
3. The reaction front is parallel to the walls of calcined sample, however, in the vicinity of the corners is flattened. In the region of the sample corners heat fluxes overlap and caused local increase of the temperature of the sample. Therefore the reaction is faster and accelerates the move of the reaction front in the direction of the sample center.
4. The reaction front proceeding to the center of the sample disfigures growing up inside the pores and the cracks of the shrinking core of the calcined limestone lump (particle).
5. The shrinking core model should not be used for modeling of thermal decomposition of a limestone lump because thermal dissociation of the limestone running also on the surface of the cracks and the pores occurring in the core of calcined limestone lump. It is possible to use the shrinking core model for mathematical description of decarbonizing of limestone lump using an effective surface of the reaction front.

Acknowledgement

The authors wish to thank Ryszard Gajerski Ph.D. from Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology of Stanisław Staszic Name for his assistance in performance of thermal analysis and discussion of the results.

Simultaneously the authors wish to thank the Polish Ministry of Science and Higher Education for their financial support, in the form of a grant recorded in AGH University of Science and Technology under the registration number 18.18.160.977.