

## Dr inż. Ryszard Lech

Akademia Górniczo – Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie

Katedra Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych

## Zastosowanie modelu kapilarno - porowatego ciała stałego do obliczeń przepływu ditlenku węgla przez warstwę tlenku wapniowego

## Test of the application of porous media model to the calculation of carbon dioxide transport through calcium oxide layer

### 1. Wstęp

Przepływ gazów w porowatym ciele stałym można modelować za pomocą modelu kapilarno – porowatego ciała stałego (1), lub przy użyciu modelu zapyłonego gazu (2). W modelu kapilarno – porowatym siłą napędową przepływu mieszaniny gazów jest różnica ciśnień (1).

Celem niniejszego artykułu jest analiza wielkości współczynników występujących w równaniach transportu ditlenku węgla podczas dysocjacji termicznej wapieni. W obliczeniach przyjęto model kapilarno - porowaty ciała stałego warstwy CaO utworzonej w wyniku dysocjacji termicznej wapienia, przez którą następuje przepływ ditlenku węgla.

### 2. Mechanizmy przepływu gazu w porowatym ciele stałym

W trakcie dysocjacji termicznej węglanu wapnia ditlenek węgla opuszcza front reakcji i poprzez porowatą warstwę tlenku wapnia (stałego produktu dysocjacji) przepływa do mieszaniny gazów otaczającej dekarbonatyzowane ziarno. Wyróżnia się cztery niezależne mechanizmy przepływu gazu przez porowate ciało stałe, a mianowicie (1-3):

### 1. Introduction

Gas flow through porous media can be modeled using the model of porous media (1) or as a model of dusty gas (2). In porous media model the flow driving force of gas mixture is pressure gradient (1).

This paper presents the analysis of coefficients occurring in the formulae of carbon dioxide transport during thermal dissociation of limestone. The porous media model was applied for calculation of CO<sub>2</sub> transport through porous CaO layer, formed during dissociation of limestone.

### 2. The mechanism of gas flow through a porous solid

During thermal dissociation calcium carbonate carbon dioxide leaves the reaction front through the porous calcium oxide layer (solid product of dissociation) and flows to the gas mixture surrounding the limestone grain. Four independent mechanism of gas transport through porous solid can be distinguished, namely (1-3):

- Knudsen's diffusion,
- molecular diffusion,
- surface diffusion,
- flow under pressure gradient.

- dyfuzja Knudsenowa,
- dyfuzja molekularna,
- dyfuzja powierzchniowa,
- przepływ pod wpływem różnicy ciśnień.

Dyfuzję Knudsenowską ograniczamy w naszych rozważaniach do przypadku przepływu swobodnomolekularnego, w którym gęstość przepływającego gazu jest tak mała, że zderzenia cząsteczek gazu podczas przepływu praktycznie nie zachodzą i można je pominąć. Cząsteczka traci swój pęd przekazując go w wyniku zderzeń do ściany kapilary.

Gradient stężenia cząsteczek wieloskładnikowej mieszaniny gazowej przemieszczającej się zgodnie z dyfuzją Knudsenowa można zapisać w postaci równania:

$$\sum_i \frac{J_{K,i}}{D_{K,i}} = -\nabla n \quad [1]$$

$$\sum_i n_i = n \quad [2]$$

gdzie:  $J_{K,i}$  – strumień cząsteczek *i*-tego składnika mieszaniny gazów (liczba cząsteczek gazu/(m<sup>2</sup>·s)),

$D_{K,i}$  – współczynnik dyfuzji Knudsenowa *i*-tego składnika mieszaniny gazów, m<sup>2</sup>/s,

$n_i$  – gęstość cząsteczkowa *i*-tego składnika mieszaniny (liczba cząsteczek/m<sup>3</sup>).

Szczegółowe badania przepływu ditlenku węgla w porowatym tlenku wapnia (4, 5) wykazały, że dominującym mechanizmem tego transportu jest dyfuzja Knudsenowa. Współczynnik dyfuzji Knudsenowa  $D_{K,CO_2}$  (m<sup>2</sup>/s) w porowatym tlenku wapnia opisywany jest wzorem (5):

$$D_{K,CO_2} = 19,4 \frac{\omega^2}{\chi \cdot S_0 \cdot \rho} \sqrt{\frac{T}{M_{CO_2}}} \cdot 10^{-4} \quad [3]$$

gdzie:  $\omega$  – porowatość ciała stałego, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,

$T$  – temperatura ciała stałego, K,

$\chi$  – krętość kapilar, m/m,

$S_0$  – powierzchnia właściwa ciała porowatego, cm<sup>2</sup>/g,

$\rho$  – gęstość pozorna ciała stałego, g/cm<sup>3</sup>,

$M_{CO_2}$  – masa cząsteczkowa ditlenku węgla, g/mol.

Natomiast powierzchnię właściwą porowatego tlenku wapnia można obliczać ze wzoru (9):

$$S_0 = 35,5 \cdot \omega - 4,6 \text{ [m}^2\text{/g]} \quad [4]$$

Wzór [4] otrzymano stosując regresję liniową do raczej rozproszonych wyników pomiarowych. Współczynnik dyfuzji Knudsenowa w przypadku ditlenku węgla w porowatym tlenku wapnia wylicza się przy przyjęciu krętości  $\chi = 1,5$ , która zawiera się w przedziale  $1,4 < \chi < 1,8$  oszacowanym dla nie spieczonych ciał porowatych o porowatości wynoszącej około  $\omega \approx 0,5$ . Krętość  $\chi$  jest funkcją porowatości ciała stałego.

Natomiast w przypadku dyfuzji molekularnej składniki mieszaniny gazowej przemieszczają się pod wpływem gradientów stężeń (dy-

Knudsen's diffusion is confined in our considerations to the case of free molecular flow in which the gas density is so low that the intermolecular gas collisions do not happen and can be omitted. The molecules lose their momentum in the collisions with the capillary walls.

The concentration gradient of multicomponent gas mixture transported according to Knudsen diffusion can be written as the equation:

$$\sum_i \frac{J_{K,i}}{D_{K,i}} = -\nabla n \quad [1]$$

$$\sum_i n_i = n \quad [2]$$

where:  $J_{K,i}$  – flux of molecules of component *i*, (molecules quantity/m<sup>2</sup>·s),

$D_{K,i}$  – Knudsen's diffusion coefficient of component *i* of gas mixture, m<sup>2</sup>/s,

$n_i$  – molecular density of component *i* of gas mixture, (molecules quantity/m<sup>3</sup>).

The detailed studies of carbon dioxide transport through porous calcium oxide (4, 5) have shown that the prevailing mechanism of this transport is Knudsen's diffusion. The diffusion coefficient in Knudsen's diffusion  $D_{K,CO_2}$  (m<sup>2</sup>/s) in porous calcium oxide can be calculated from the formula (5):

$$D_{K,CO_2} = 19,4 \frac{\omega^2}{\chi \cdot S_0 \cdot \rho} \sqrt{\frac{T}{M_{CO_2}}} \cdot 10^{-4} \quad [3]$$

where:  $\omega$  - porosity of solid, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,

$T$  - solid temperature, K,

$\chi$  - capillary tortuosity, m/m,

$S_0$  - specific surface of porous solid, cm<sup>2</sup>/g,

$\rho$  - apparent density of solid, g/cm<sup>3</sup>

$M_{CO_2}$  – molecular weight of carbon dioxide, g/mol

The specific surface of porous calcium oxide can be calculated from the formula (9):

$$S_0 = 35,5 \cdot \omega - 4,6 \text{ [m}^2\text{/g]} \quad [4]$$

The coefficient of Knudsen's diffusion in the case of carbon dioxide through porous calcium oxide can be calculated assuming that the tortuosity  $\chi$  equal 1.5 which is in the range  $1.4 < \chi < 1.8$  estimated for non sintered porous solids with porosity of about  $\omega \approx 0.5$ . The tortuosity is a function of solid porosity.

In the case of molecular diffusion the components of gas mixture are transported under the influence of concentration gradient (concentration diffusion), also being the result of temperature gradient (thermal diffusion). In this case the molecular collisions are predominating in the momentum balance over the momentum transfer to capillaries' walls as a result of molecule-wall collision. The component of transported gas mixture loses its momentum in the collision with other molecules of gas mixture.

fuzja stężeniowa), a także gradientu temperatury (termodyfuzja). W tym przypadku zderzenia cząsteczka – cząsteczka przeważają w bilansie pędu nad pędem przenoszonym do ścian porów (kapilar) w wyniku zderzenia cząsteczka – ściana. Składnik przemieszczającej się mieszaniny gazów traci swój pęd w wyniku zderzeń z cząsteczkami innego składnika mieszaniny.

W przypadku klasycznej dyfuzji stężeniowej strumień  $\overset{\circ}{J}_{im}$  *i-tego* składnika mieszaniny dwóch składników *i, j* zapisuje się w postaci wzoru (2):

$$\overset{\circ}{J}_{im} = -D_{ij,ef} \nabla n_i + y_i \overset{\circ}{J}_m \quad [5]$$

przy czym

$$\overset{\circ}{J}_m = \overset{\circ}{J}_{im} + \overset{\circ}{J}_{jm} \quad [6]$$

$$y_i = n_i / n \quad [7]$$

W równaniu [5] pojawia się składnik  $y_i \overset{\circ}{J}_{im}$  charakterystyczny dla dyfuzji w kapilarach o bardzo małych średnicach lub ciele stałym zawierającym bardzo małe pory. Składnik ten wynika z przyjęcia założenia, że rozpatrywana jest wyłącznie dyfuzja stężeniowa, a brak jest dyfuzji ciśnieniowej. Składnik ten nie jest obecny w równaniu [6] opisującym dyfuzję w kapilarach o dużych średnicach lub ciele stałym o dużych porach.

Współczynnik dyfuzji wyrażamy wzorem:

$$D_{i,ef} = \left( \frac{\omega}{\chi} \right) D_{ij} \quad [8]$$

We wzorach tych poszczególne symbole oznaczają:

$y_i$  – ułamek molowy *i-tego* składnika mieszaniny,

$D_{ij,ef}$  – efektywny współczynnik dyfuzji,  $m^2/s$ ,

$D_{ij}$  – współczynnik dyfuzji składnika *i* w mieszaninie ze składnikiem *j*,  $m^2/s$ ,

$\omega$  – porowatość ciała stałego,  $m^3/m^3$ ,

$\chi$  – krętość,  $m/m$ .

Dyfuzja powierzchniowa jest szczególnym przypadkiem klasycznej dyfuzji zachodzącej pod wpływem różnicy stężeń, jednak dotyczy ona ruchliwości cząsteczek adsorbentu znajdujących się na powierzchni adsorbentu. W dyfuzji powierzchniowej (przepływ powierzchniowy) cząsteczki gazu przemieszczają się po powierzchni ciała stałego, w zaadsorbowanej warstwie gazu. W opisie tego mechanizmu ruchu  $CO_2$  w porowatym ciele stałym w przypadku tlenku wapnia przyjmuje się brak ruchliwości cząsteczek gazu na powierzchni CaO. Dlatego zakłada się, że prędkość przepływu gazu na powierzchni CaO jest zerowa.

W pracach (2, 3, 7) do opisu dyfuzji powierzchniowej *i-tego* składnika mieszaniny gazów transportowanych w porowatym ciele stałym przyjęto, że każdy składnik mieszaniny porusza się w zaadsorbowanej warstwie niezależnie od innych pod wpływem gradientu własnego stężenia na tej powierzchni. Ponadto przyjmuje się, że warstwa zaadsorbowana nie oddziałuje z przepływającą nad nią mieszaniną gazów, za wyjątkiem samego procesu adsorpcji cząsteczek gazu. W obliczeniach zakłada się, że powierzchniowe

In the case of classic concentration diffusion the flux  $\overset{\circ}{J}_{im}$  of *i* component of gas mixture composed of two component *i, j* can be written as an equation (2):

$$\overset{\circ}{J}_{im} = -D_{ij,ef} \nabla n_i + y_i \overset{\circ}{J}_m \quad [5]$$

and

$$\overset{\circ}{J}_m = \overset{\circ}{J}_{im} + \overset{\circ}{J}_{jm} \quad [6]$$

$$y_i = n_i / n \quad [7]$$

Diffusion coefficient is given by a formula:

$$D_{i,ef} = \left( \frac{\omega}{\chi} \right) D_{ij} \quad [8]$$

In this formulae the particular symbols denote:  $y_i$  - molecular fraction of component *i* in gas mixture,

$D_{ij,ef}$  - effective coefficient of diffusion,  $m^2/s$ ,

$D_{ij}$  - coefficient of diffusion of component *i* in the mixture of component *j*,  $m^2/s$ ,

$\omega$  - porosity of solid,  $m^3/m^3$ ,

$\chi$  - tortuosity,  $m/m$ ,

The surface diffusion is the particular case of classic diffusion taking place under concentration gradient, but it concerns the adsorbate molecules mobility on the adsorbent surface. In the surface diffusion (surface flow) the gas molecules translocates on the surface of solid, in the adsorbed layer of gas. In the description of flow mechanism of  $CO_2$  in the porous medium of calcium oxide the lack of  $CO_2$  molecules mobility on the surface of CaO is admitted. For this reason it is assumed that the rate of gas flow on CaO surface equals 0.

In the papers (2, 3, 7) describing the surface diffusion of component *i* in gas mixture transported in the porous solid it was assumed that each component of the mixture moves independently from the others under its concentration gradient on this surface. Additionally it was assumed that the adsorbed layer has no influence with flowing above it gas mixture except the adsorption process of gas molecules alone. It is assumed in the calculations, that the surface concentration of component *i* in the adsorbed gas layer is proportional to its concentration in the transported gas mixture. Therefore the surface flux of component *i*  $\overset{\circ}{J}_{is}$  (number of gas molecules/ $m^2 \cdot s$ ) in relation to the unit of capilar's cross section surface through which gas mixture is transported can be calculated from the equation:

$$\overset{\circ}{J}_{is} = -D_{is} \nabla n_i \quad [9]$$

where:  $\nabla n_i$  - concentration gradient in surface layer of component *i* in adsorbed gas layer (number of gas molecules/ $m^2$ ),

$D_{is}$  - surface diffusion coefficient,  $m^2/s$ .

The equation [9] can be applied in the case of limited covering of solid surface by adsorbed gas. Surface diffusion coefficient is an effective coefficient which takes into account different properties of solid surface, for example surface structure and its geometry. Its value is determined experimentally.

stężenie *i*-tego składnika w zaadsorbowanej warstwie gazu jest proporcjonalne do stężenia tego składnika w przepływającej mieszaninie gazów. Dlatego powierzchniowy strumień *i*-tego składnika  $J_{iS}$  (liczba cząsteczek gazu/ (m<sup>2</sup>·s)) odniesiony do jednostki powierzchni przekroju poprzecznego kapilary, przez który przepływa mieszanina gazów obliczany jest ze wzoru:

$$\dot{J}_{iS} = -D_{iS} \nabla n_i \quad [12]$$

gdzie:  $\nabla n_i$  – gradient stężenia w warstwie powierzchniowej *i*-tego składnika w zaadsorbowanej warstwie gazów (liczba cząsteczek gazu/ m<sup>2</sup>),

$D_{iS}$  – współczynnik dyfuzji powierzchniowej, m<sup>2</sup>/s.

Wzór [9] stosuje się w przypadku niewielkiego pokrycia powierzchni ciała stałego przez zaadsorbowany gaz. Współczynnik dyfuzji powierzchniowej jest współczynnikiem efektywnym, uwzględniającym różne właściwości powierzchni ciała stałego, na przykład strukturę powierzchni i jej geometrię. Jego wartość oznacza się doświadczalnie.

## 2. Materiały i metody

Badano właściwości transportowe kilku tlenków wapnia otrzymanych w wyniku dysocjacji trzech rodzajów wapieni: jurajskiego, prekambryjskiego i triasowego. Skład tych wapieni i proces ich dekarbonatyzacji opisano we wcześniejszej pracy (7).

W celu obliczenia współczynnika dyfuzji Knudsen'a w przypadku tlenku wapnia otrzymanego w wyniku dysocjacji wybranych wapieni zmierzono gęstość pozorną, powierzchnię właściwą i porowatość tego CaO. Wyniki pomiarów podano w tablicy 1.

Pomiary powierzchni właściwej wykonano przy użyciu wielofunkcyjnej aparatury do pomiaru powierzchni właściwej i porowatości ASAP 2010 produkcji firmy Micromeritics. Powierzchnię właściwą S wyznaczono metodą fizycznej adsorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu (77–78 K) z równania Brunauera-Emmeta-Tellera. Do obliczeń wykorzystano dane z izotermi adsorpcji z zakresu ciśnień względnych:

$$\psi = \frac{p'}{p''} \cong 0,06 \div 0,20$$

gdzie:  $p'$  – ciśnienie równowagowe adsorbatu w temperaturze adsorpcji,

$p''$  – prężność pary nasyconej adsorbatu nad płaską powierzchnią cieczy w temperaturze adsorpcji.

Przed pomiarem badana próbka była poddana desorpcji poprzez nagrzanie do tempera-

Tablica 1 / Table 1

NIKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI CAO OTRZYMANEGO Z WYBRANYCH WAPIENI  
SOME PROPERTIES OF CALCIUM OXIDE OBTAINED FROM LIMESTONE DISSOCIATION

CaO z wapienia CaO of limestone:	Gęstość pozorna Apparent density, $\rho_p$ , g/cm <sup>3</sup>	Odchylenie standardowe Standard deviation, $s_p$ , g/cm <sup>3</sup>	Gęstość rzeczywista True density, $\rho_r$ , g/cm <sup>3</sup>	Odchylenie standardowe Standard deviation, $s_r$ , g/cm <sup>3</sup>	Porowatość całkowita Total porosity, $\omega$	Powierzchnia właściwa Specific surface, S m <sup>2</sup> /g
jurajskiego Jurassic	1,4865	0,0028	3,3527	0,0037	0,56	2,0645
prekambryjskiego Pre-cambrian	1,6490	0,0044	3,3358	0,0019	0,51	3,0056
triasowego Triassic	1,3016	0,0024	3,3706	0,0090	0,61	3,3158

## 2. Materials and methods

The transporting behaviour of several calcium oxides obtained as a result of dissociation of three limestone and kinds dissociation, namely from Jurassic, Pre-cambrian and Triassic. These limestone compositions and their dissociation process was presented in the earlier paper (7).

In order to calculate Knudsen's diffusion coefficient for calcium oxide formed in the chosen limestone dissociation the apparent density, specific surface and porosity of CaO were measured. The results of these measurements are presented in Table 1.

Specific surface was measured with multifunctional apparatus ASAP 2010 made by the Micromeritics. Specific surface value S was determined by nitrogen adsorption at the temperature of liquid nitrogen (77–78 K) applying BET equation. For calculations the data of adsorption isotherm were used:

$$\psi = \frac{p'}{p''} \cong 0,06 \div 0,20$$

where:  $p'$  - equilibrium pressure of adsorbate at adsorption temperature,

$p''$  - pressure of adsorbate saturated vapour over flat liquid surface at adsorption temperature.

Before the measurement the sample was desorbed by heating at 105°C, under vacuum condition and flushing with helium. The time of samples degassing was about 20 hours. True density was measured with helium, using helium pycnometer Accu Pyc 1330 of Micromeritics. Apparent density was determined with powder method using Geo Pyc 1360 of Micromeritics. Powder was Dry Flo.

## 3. Results of calculation

### 3.1. Knudsen's diffusion

Knudsen's diffusion coefficients calculated according equation [3] for lime obtained from Triassic, Jurassic and Pre-cambrian limestones are presented on Fig. 1. The highest value of Knudsen's diffusion coefficient was presented by Jurassic limestone. At the



tury około 105°C, działanie próżni oraz przepłukiwanie czystym helem. Czas odgazowywania próbek wynosił około 20 godzin.

Gęstość rzeczywistą wyznaczono metodą helową stosując piknometr helowy AccuPyc 1330 firmy Micromeritics. Natomiast gęstość pozorną wyznaczono metodą proszkową przy użyciu analizatora gęstości GeoPyc 1360 firmy Micromeritics. Użyto proszku DryFlo.

### 3. Wyniki obliczeń

#### 3.1. Dyfuzja knudsenowska

Obliczone przy użyciu wzoru [3] wartości współczynnika dyfuzji Knudsen dla wapna otrzymanego z wapieni triasowego, jurajskiego i prekambryjskiego są przedstawione na rysunku 1. Największą wartość współczynnika dyfuzji Knudsen otrzymano dla wapienia jurajskiego. W badanym przedziale temperatury o blisko 20% mniejsza jest wartość współczynnika dyfuzji ditlenku węgla w wapnie otrzymanym z dekarbonatyzacji triasowego wapienia. Natomiast współczynnik dyfuzji Knudsen dla wapna otrzymanego z wapienia triasowego jest o ponad 60% większy od wartości tego współczynnika dla wapna otrzymanego z wapienia prekambryjskiego. Uwagę zwraca również mała wartość otrzymanych współczynników dyfuzji. Dla przykładu wartość współczynnika dyfuzji ditlenku węgla w mieszaninie z argonem wynosi  $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  (5), czyli jest cztery rzędy wielkości większa.

Krzywe na rysunku 1 otrzymano wykorzystując zmierzone wartości powierzchni właściwej tlenku wapnia pochodzącego z dekarbonatyzacji wybranych wapieni. Wartości te porównano z wartościami obliczonymi na podstawie wzoru [4], co jest pokazane w tablicy 2. Porównanie obliczonych wartości powierzchni właściwej z wartościami zmierzonymi wskazuje na dużą rozbieżność pomiędzy wynikami obliczeń i pomiarami. Obliczenia prowadzone według wzoru [4] nie zgadzają się z wynikami doświadczalnymi co wskazuje na nieprzydatność tego wzoru do obliczania powierzchni właściwej tlenku wapnia.

#### 3.2. Dyfuzja molekularna

W celu obliczenia efektywnego współczynnika dyfuzji  $\text{CO}_2$  w tlenku wapnia w temperaturze 1223 K wykorzystuje się wartość współczynnika dyfuzji molekularnej ditlenku węgla w argonie  $D_{A|B} = 1,75 \cdot 10^{-4} \pm 5\% \text{ m}^2/\text{s}$  (5). Wówczas wartość efektywnego współczynnika dyfuzji ditlenku węgla w tlenku wapnia wynosi:

$$D_{\text{CO}_2, \text{ef}} = \frac{0,5}{1,5} \cdot 1,75 \cdot 10^{-4} \approx 5,8 \cdot 10^{-5} \pm 5\% [\text{m}^2/\text{s}] \quad [10]$$

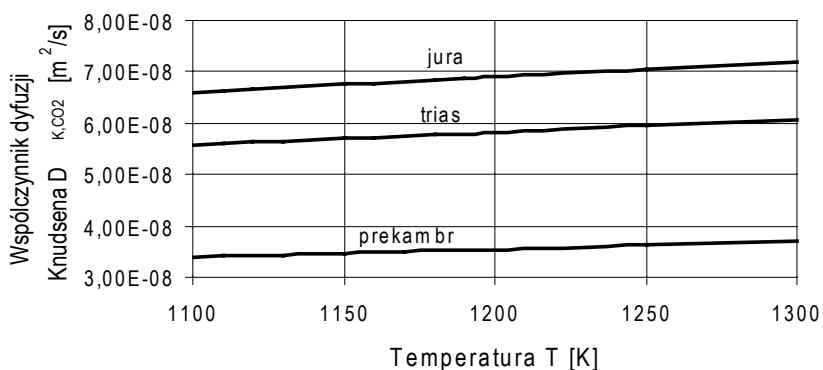
Tablica 2 / Table 2

WYNIKI POMIARÓW I OBLICZEŃ POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ CAO OTRZYMANEGO Z DYSOCJACJI RÓŻNYCH WAPIENI

THE RESULTS OF MEASUREMENT OF SPECIFIC SURFACE OF CAO PRODUCED FROM DISSOCIATION OF DIFFERENT LIMESTONES

CaO z wapieni CaO of limestone:	Porowatość całkowita Total porosity $\omega$	Powierzchnia właściwa zmierzona Specific surface $S_{\text{pom. m}^2/\text{g}}$	Powierzchnia właściwa obliczona* Specific surface* $S_{\text{obl. m}^2/\text{g}}$
jurajskiego Jurassic	0,56	2,0645	15,3
prekambryjskiego Pre-cambrian	0,51	3,0056	13,4
triasowego Triassic	0,61	3,3158	17,2

\* calculated



Rys. 1. Współczynnik dyfuzji Knudsen w funkcji temperatury dla dyfuzji ditlenku węgla w wapnie otrzymanym z wapienia jurajskiego, prekambryjskiego i triasowego

Fig. 1. Knudsen's diffusion coefficient in relation to temperature for  $\text{CO}_2$  diffusion in calcium oxide from Jurassic, Pre-cambrian and Triassic limestones

examined temperature range the diffusion coefficient of  $\text{CO}_2$  in calcium oxide obtained of Triassic limestone is almost 20% lower. However, Knudsen's diffusion coefficient of lime being the product of Triassic limestone is 60% higher than the coefficient of lime from Pre-cambrian limestone. Attention must be paid to small value of the obtained coefficient. For example the value of carbon dioxide diffusion coefficient in the mixture with argon is  $1.75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  (5), in other words it is four order of magnitude higher.

The curves of specific surface presented on Fig. 1. were obtained experimentally for CaO from dissociation of different limestone. The experimental data were compared with the calculated values with equation [4] as depicted in Table 2. Comparison of calculated specific surfaces with measured values shows great discrepancy between these data. The calculated values according to equation [4] do not agree with experimental data which indicates that this formula is useless for the calculation of calcium oxide specific surface.

#### 3.2. Molecular diffusion

In order to calculate the  $\text{CO}_2$  effective molecular diffusion coefficient in calcium oxide at 1223 K the value of this coefficient in argon  $D_{A|B} = 1,75 \cdot 10^{-4} \pm 5\% \text{ m}^2/\text{s}$  (5) can be used. Then, the value of effective

Wartości współczynnika dyfuzji molekularnej w tlenku wapnia otrzymanego w wyniku dysocjacji termicznej różnych wapieni podano w tablicy 3. Porównanie wartości współczynników dyfuzji molekularnej w tlenku wapnia otrzymanym w wyniku dysocjacji termicznej różnych wapieni wykazuje, że wartości te różnią się między sobą o więcej niż 20%. Wartości współczynników dyfuzji molekularnej w wapie otrzymanym z dysocjacji termicznej różnych wapieni są różne.

Wartości współczynnika przepuszczalności właściwej  $B_0$  zmierzono doświadczalnie dla CaO z różnych wapieni są przedstawione w tablicy 4 (8). Z wartości współczynnika przepuszczalności zawartych w tablicy 4 wynika, że wartości te są różne dla różnych wapieni. Dlatego strumień cząsteczek gazu przepływających przez warstwę tlenku wapniowego zależy od rodzaju wapienia, z którego wapno zostało otrzymane.

Transportowany dzięki temu mechanizmowi strumień cząsteczek gazu wynosi:

$$\dot{J}_t = -\left(\frac{nB_0}{\eta}\right)\nabla p \quad [11]$$

gdzie:  $\dot{J}_t$  – strumień cząsteczek gazu transportowany w porowatym ciele stałym (liczba cząsteczek/(m<sup>2</sup>·s)),

$\nabla p$  – gradient ciśnienia całkowitego, Pa/m,

$n$  – gęstość cząsteczkowa (całkowita liczba cząsteczek gazu/m<sup>3</sup>),

$B_0$  – współczynnik przepuszczalności właściwej ciała porowatego, m<sup>2</sup>,

$\eta$  – współczynnik lepkości dynamicznej gazu, Pa·s.

W transportowanym strumieniu gazów udział składnika  $i$  jest równy jego ułomkowi molowemu  $y_i$ . Dlatego strumień składnika  $i$  mieszaniny gazów transportowany pod wpływem różnicy ciśnień wynosi:

$$\dot{J}_{it} = -y_i \dot{J}_t \quad [12]$$

### 3.3. Możliwości sumowania strumieni w przepływie przez porowate ciało stałe

Zakładając, że w porowatym ciele stałym występuje gradient ciśnienia, to wypadkowy strumień gazu jest sumą strumieni: dyfuzyjnego

Tablica 4 / Table 4

PRZEPUSZCZALNOŚĆ WŁAŚCIWA CaO OTRZYMANEGO Z RÓŻNYCH WAPIENI

SPECIFIC PERMEABILITY OF CALCIUM OXIDE PRODUCED FROM DIFFERENT LIMESTONE

CaO z wapieni CaO of limestone:	Przepuszczalność właściwa Specific permeability $\pi, m^2$
jurajskiego Jurassic	$(8,614 \pm 1,05) \cdot 10^{-15}$
prekambryjskiego Pre-cambrian	$(6,012 \pm 0,86) \cdot 10^{-15}$
triasowego Triassic	$(10,291 \pm 1,27) \cdot 10^{-15}$

Tablica 3 / Table 3

WSPÓŁCZYNNIKI DYFUZJI MOLEKULARNEJ CO<sub>2</sub> W TLENKU WAPNIA  
MOLECULAR DIFFUSION COEFFICIENT OF CO<sub>2</sub> IN CALCIUM OXIDE

CaO z wapieni CaO of limestone:	Porowatość całkowita Total porosity $\omega$	Współczynnik dyfuzji molekularnej Molecular diffusion coefficient $D_{m,CO_2,ef} m^2/s$
jurajskiego Jurassic	0,56	6,5E-05
prekambryjskiego Pre-cambrian	0,51	5,9E-05
triasowego Triassic	0,61	7,2E-05

molecular diffusion of carbon dioxide in lime is equal:

$$D_{CO_2,ef} = \frac{0,5}{1,5} \cdot 1,75 \cdot 10^{-4} \cong 5,8 \cdot 10^{-5} \pm 5\% [m^2/s] \quad [10]$$

The values of effective molecular diffusion of carbon dioxide in lime obtained by thermal dissociation of different limestones are presented in Table 3. The comparison of the values of molecular diffusion coefficients shows that these values differ between them of more than 20%. The molecular diffusion coefficient in lime from different limestone dissociations are different.

The values of specific permeability coefficient  $B$ , measured experimentally for CaO obtained from different limestone are presented in Table 4 (8). From these values presented in Table 4 it results that they are different for the samples from different limestones. For this reason the flux of gas molecules transported through the calcium oxide layer is dependent of kind of limestone from which the lime was obtained.

The flux transported by this mechanism of gas molecules is equal to:

$$\dot{J}_t = -\left(\frac{nB_0}{\eta}\right)\nabla p \quad [11]$$

where:  $\dot{J}_t$  – flux of gas molecules transported in porous solid (number of molecules/m<sup>2</sup>·s),

$\nabla p$  – total pressure gradient, Pa/m,

$n$  – molecules density (total number of gas molecules/m<sup>3</sup>),

$B_0$  – specific permeability coefficient of porous solid, m<sup>2</sup>.

$H$  – gas absolute viscosity coefficient, Pa·s.

The content of  $i$  component in the transported gases flux is equal to its mole fraction  $y_i$ . Thus the flux of  $i$  component of gas mixture transported under the pressure gradient is equal to:

$$\dot{J}_{it} = -y_i \dot{J}_t \quad [12]$$

### 3.3. Possibilities of summing up of fluxes through the porous solid

Assuming that there is a pressure gradient in porous solid, the resultant gas flux is the sum of fluxes: linked with diffusion and

i strumienia związanego z różnicą ciśnień. Wynika to z drugiej zasady dynamiki Newtona i występowania w strumieniu gazu gradientu ciśnienia, który jest siłą napędową tego przepływu.

Brak jest metody uwzględniania udziału strumienia dyfuzji powierzchniowej (przepływu powierzchniowego) w sumie strumieni dyfuzyjnego i związanego z różnicą ciśnień. Z tego względu przyjmuje się, że w przypadku rozważanego przepływu mieszaniny dwuskładnikowej gazów przez porowate ciało stałe strumień przepływu powierzchniowego jest już zawarty w sumarycznej wartości strumieni dyfuzyjnego i przepływowego, przemieszczającego się pod wpływem różnicy ciśnień (6).

#### 4. Modele porów w ciałach stałych

Opis matematyczny transportowanego strumienia masy w porowatych ciałach stałych wymaga znajomości współczynników transportu masy, na przykład przepuszczalności, przepuszczalności właściwej i efektywnego współczynnika dyfuzji. W celu uzyskania wartości liczbowych tych współczynników zaproponowano modele porów występujących w porowatym ciele stałym (9). Do najszerzej stosowanych modeli porów w zagadnieniach jednowymiarowego transportu masy należą modele: promienia równoważnego, promienia hydraulicznego oraz krętych kapilar. Te modele porów są stosowane w przypadku opisu przepływu cieczy lub gazów w porowatych ciałach stałych o budowie opisywanej modelem kapilarno – porowatym. W modelu zapyłonego gazu zakłada się, że przepływ gazu lub płynu zachodzi między nieruchomymi cząstkami (ziarnami) ciała stałego.

##### 4.1. Model promienia równoważnego

Zakłada się, że liczba równoległych kapilar o długości 1 m w jednostce objętości ciała stałego wynosi  $N$ . Wówczas promień równoważny kapilary  $r_e$  (m) wylicza się ze wzoru

$$r_e = \sqrt{\frac{\omega}{\pi \cdot N}} \quad [13]$$

gdzie:  $\omega$  – porowatość ciała stałego ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ).

Zauważyć należy, że taki model porowatego ciała stałego milcząco zakłada anizotropowość właściwości tego ciała.

##### 4.2. Model promienia hydraulicznego

Promień hydrauliczny  $r_h$  (m) kapilar, w których zachodzi przepływ cieczy lub gazu wyraża się wzorem:

$$r_h = \frac{F}{O} \quad [14]$$

gdzie:  $F$  - pole powierzchni przekroju poprzecznego kapilary, przez który następuje przepływ cieczy lub gazu,  $\text{m}^2$ ,

$O$  - obwód tego przekroju, m.

Mówi się, że  $O$  jest obwodem „zwilżonym” przez przepływającą ciecz lub gaz.

W przypadku kapilary o średnicy  $d$  (m) po podstawieniu wielkości pola powierzchni przekroju poprzecznego kapilary  $F = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2$

with flow caused by pressure gradient. It is justified by the second Newton's law of dynamics and existing in gas flux the pressure gradient which is the driving force of the flow.

There is no method of defining the surface diffusion (surface flow) share in the summed fluxes: linked with diffusion and pressure gradient. For this reason it is assumed that in case of considered flow of two-component gas mixture through porous solid the surface flow flux is already contained in the summarised fluxes: linked with diffusion and caused by pressure gradient.

#### 4. Pore models in solids

The mathematical description of mass flux transported in porous solids requires the knowledge of mass transport coefficients, for example permeability, specific permeability and effective diffusion coefficient. In order to obtain the numerical values of these coefficients the models of pores in porous solids were proposed. The most popular applied pores models in the problem of one-dimensional mass transport are the following: the model of equivalent radius of hydraulic radius and of tortuous capillaries. These models are applied for the flow description of liquid and gas in porous solids of the structure defined by the capillary-porous model. In the dusty gas model it is assumed that the gas or liquid flow takes place between motionless solid particles.

##### 4.1. Model of equivalent radius

It is assumed that the number of parallel capillaries of 1 m long in the unit solid volume is equal to  $N$ . Then the equivalent capillary radius  $r_e$  (m) can be calculated from the equation:

$$r_e = \sqrt{\frac{\omega}{\pi \cdot N}} \quad [13]$$

where:  $\omega$  - porosity of solid ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

It must be noted that this porous solid model assumes the anisotropy of properties of this solid.

##### 4.2. Model of hydraulic radius

The hydraulic radius  $r_h$  (m) of capillaries in which the flow of liquid or gas occurs can be expressed by the equation:

$$r_h = \frac{F}{O} \quad [14]$$

where:  $F$  – area of capillary cross section in which the gas flow occurs,  $\text{m}^2$ ,

$O$  – perimeter of this cross section, m.

It is said that  $O$  is the perimeter moistened by flowing liquid or gas. In the case of capillary of diameter  $d$  (m) by substituting of the area of capillary cross section  $F = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2$  and perimeter of this cross section  $O = \pi \cdot d$  the capillary hydraulic radius is  $r_h = \frac{d}{4}$ . One must note that equations [13] and [14] are equivalent.

Similarly to equation [14] the capillary hydraulic radius in the solid can be calculated from the relation:

i obwodu tego przekroju  $O = \pi \cdot d$  promień hydrauliczny kapilary wynosi  $r_h = \frac{d}{4}$ . Zauważyć trzeba, że wzory [13] i [14] są sobie równoważne.

Analogicznie do wzoru [14] promień hydrauliczny kapilary w ciele stałym znajduje się ze wzoru:

$$r_h = \frac{\omega}{(1-\omega) \cdot S_0} \quad [15]$$

gdzie:  $\omega$  – porowatość ciała stałego,  $m^3/m^3$ ,

$S_0$  – powierzchnia właściwa fazy stałej (porowatego ciała stałego),  $m^2/m^3$ .

#### 4.3. Model krętych kapilar

Zakłada się, że modelem porów są kręte kapilary cylindryczne. Oprócz tego kapilary te tworzą nieregularne kanały o zmiennym przekroju. Dlatego długość drogi transportu masy w porowatym ciele stałym jest większa od rzutu tej drogi na kierunek ruchu masy dyfundującego strumienia. W tym przypadku do obliczenia efektywnego współczynnika dyfuzji  $D_{ef}$  ( $m^2/s$ ) składnika A w porowatym ciele stałym stosuje się współczynnik krętości  $\chi$  ( $m/m$ ) wyrażany równaniem:

$\chi$  = rzeczywista długość kapilary / długość rzutu kapilary na kierunek transportu masy

Przyjmując wartość współczynnika dyfuzji molekularnej  $D_{AB}$  ( $m^2/s$ ) składnika A w składniku B oblicza się dla przykładu wartość efektywnego współczynnika dyfuzji składnika A w porowatym ciele stałym przy użyciu poniższego wzoru:

$$D_{ef} = \frac{\omega}{\chi} D_{AB} \quad [16]$$

### 5. Przepływ mieszaniny gazów w porze cylindrycznym

Strumień mieszaniny gazów składający się ze strumienia dyfuzji knudsenowskiej *i*-tego składnika mieszaniny oraz strumienia dyfuzji molekularnej *i*-tego składnika mieszaniny gazów płynącej przez cylindryczną kapilarę oblicza się wykorzystując sumowanie strat pędu dyfundujących strumieni. Wówczas układ równań dyfundujących strumieni w cylindrycznej kapilarze składników mieszaniny jest następujący (3, 6)

$$-\frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dx} = \frac{\overset{\circ}{J}_i}{D_{i,K}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j \overset{\circ}{J}_i - y_i \overset{\circ}{J}_j}{D_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad [17]$$

gdzie:  $i, j$  – składniki mieszaniny gazów,

$\overset{\circ}{J}_i$  – gęstość strumienia dyfuzyjnego *i*-tego składnika w kapilarze,  $kmol/(m^2 \cdot s)$ ,

$x$  – współrzędna określająca położenie w kapilarze,  $m$ ,

$n$  – liczba składników mieszaniny,

$y_i$  – ułamek molowy *i*-tego składnika mieszaniny,

$T$  – temperatura,  $K$ ,

$p_i$  – ciśnieniem składnika *i*-tego,  $Pa$ ,

$D_{ij}$  – współczynnik dyfuzji składników  $i, j$  mieszaniny gazów,  $m^2/s$ .

$$r_h = \frac{\omega}{(1-\omega) \cdot S_0} \quad [15]$$

where:  $\omega$  - porosity of solid,  $m^3/m^3$ ,

$S_0$  - specific surface of solid phase (of porous solid)  $m^2/m^3$

#### 4.3. Model of tortuous capillaries

It is assumed that the pores model is constituted by tortuous cylindrical capillaries. Beside this assumption, these capillaries form irregular channels with changeable cross sections. For this reason the length of path of transportation in the porous solid is greater than the projection of this path on mass flow direction of the flux caused by diffusion. In this case for the effective diffusion coefficient calculation  $D_{ef}$  ( $m^2/s$ ) of component A in the porous solid the coefficient of tortuosity  $\chi$  ( $m/m$ ) can be applied, which is defined by equation:

$$D_{ef} = \frac{\omega}{\chi} D_{AB} \quad [16]$$

### 5. The flow of gas mixture in cylindrical capillaries

The flux of gas mixture composed of the fluxes of Knudsen's diffusion as well as of molecular diffusion of the *i*-th component of gas mixture transported through a cylindrical capillary is calculated on the basis of the summed up speed losses of diffusion fluxes. Then the equations system of diffusion fluxes in cylindrical capillary of mixture components is as the follows:

$$-\frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dx} = \frac{\overset{\circ}{J}_i}{D_{i,K}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j \overset{\circ}{J}_i - y_i \overset{\circ}{J}_j}{D_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad [17]$$

where:  $i, j$  – components of gas mixture,

$\overset{\circ}{J}_i$  – density of diffusion flux of the *i*-th component in capillary,  $kmol/(m^2 \cdot s)$ ,

$x$  – number of components of the mixture,

$n$  – co-ordinate defining the location in capillary,  $m$ ,

$y_i$  – mole fraction of the *i*-th component of the mixture

$T$  – temperature,  $K$ ,

$p_i$  – pressure of the *i*-th component,  $Pa$ ,

$D_{ij}$  – diffusion coefficient of  $i, j$  components of gas mixture,  $m^2/s$

$R = 8,31451 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ , gas constant.

The system of equations [17] contributes to the possibility of diffusion flux calculation of each mixture components Quotient  $\left( \overset{\circ}{J}_i / D_{i,K} \right)$  describing speed transport to the capillary wall is in boundary conditions of the system [17].

The density of the flux caused by pressure gradient can be calculated from the equation (2, 3):

$$\overset{\circ}{J}_{i,L} = -\frac{y_i p_c}{RT} \left( \frac{B_c}{\eta} \right) \cdot \frac{dp_c}{dx} \quad [18]$$

where:  $p_c$  – pressure in capillary,  $Pa$ .

The coefficient of permeability for a capillary of the radius  $r$  ( $m$ )



$R = 8,31451 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  – stała gazowa.

Układ równań [17] pozwala na jednoznaczne wyliczenie strumienia dyfuzyjnego każdego ze składników mieszaniny. Iloraz  $\left(\frac{J_i}{D_{i,K}}\right)$  opisujący transport pędu do ściany kapilary wchodzi do warunków brzegowych układu [17].

Gęstość strumienia przepływu wywołanego gradientem ciśnienia obliczana jest z kolei z równania (2, 3):

$$\overset{\circ}{J}_{i,L} = -\frac{y_i p_c}{RT} \left(\frac{B_0}{\eta}\right) \cdot \frac{dp_c}{dx} \quad [18]$$

gdzie:  $p_c$  – ciśnienie w kapilarze, Pa.

Współczynnik przepuszczalności dla kapilary o promieniu  $r$  (m) wynosi (1-3):

$$B_0 = \frac{r^2}{8} \quad [19]$$

Wypadkowy strumień  $i$  – tego składnika transportowanego w kapilarze mechanizmami dyfuzji Knudsen, dyfuzji molekularnej i przepływu pod wpływem różnicy ciśnień zapisuje się w postaci sumy (3):

$$\overset{\circ}{J}_{i,W} = \overset{\circ}{J}_i + \overset{\circ}{J}_{i,L} \quad [20]$$

## 6. Przepływ gazu w porowatym ciele stałym opisywanym modelem kapilarno – porowatym

Puste przestrzenie (nie zamknięte pory) w porowatym ciele stałym można modelować przez zastąpienie porów układem równoległych kapilar o długości  $L$ , przez które możliwy jest przepływ cieczy lub gazu.

Promień hydrauliczny kapilar obliczany z równania [14] zapisać można w postaci:

$$r_h = \frac{A_h L}{P_h L} \quad [21]$$

gdzie:  $A_h$  – średnie pole powierzchni porów w przekroju ciała porowatego prostopadłym do kierunku przepływu cieczy lub gazu,  $\text{m}^2$ ,

$P_h$  – średnia wielkość linii obrysu porów, przez które następuje przepływ cieczy lub gazu w porowatym ciele stałym, w przekroju prostopadłym do kierunku tego przepływu,  $\text{m}^2$ .

Przy założeniu, że ciało porowate ma objętość  $V$ , wzór [21] zapisać można w postaci:

$$r_h = \frac{A_h L/V}{P_h L/V} = \frac{\omega}{S} \quad [22]$$

gdzie:  $\omega$  – porowatość ciała stałego,  $\text{m}^3/\text{m}^3$ ,

$S$  – powierzchnia ciała porowatego odniesiona do jednostki objętości ciała porowatego,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ .

Jeśli przez  $S_0$  ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) oznaczymy powierzchnię właściwą ciała porowatego to otrzymuje się związek:

$$S = S_0(1 - \omega) \quad [23]$$

Średnią prędkość  $\bar{V}$  strumienia płynu płynącego przez pory w ciele stałym można wyznaczyć z prawa Poiseuille'a (1), przy założeniu

is equal (1-3):

$$B_0 = \frac{r^2}{8} \quad [19]$$

The resultant flux of the  $i$ -th component transported in the capillary by Knudsen's, molecular diffusion and under pressure gradient can be written as the sum (3):

$$\overset{\circ}{J}_{i,W} = \overset{\circ}{J}_i + \overset{\circ}{J}_{i,L} \quad [20]$$

## 6. Model of capillary porous medium for gas flow in porous solid

Open porosity of the porous solid can be modelled by substituting the pores by the system of parallel capillaries of length  $L$ , through which the flow of gas or liquid is possible.

The hydraulic radius of capillaries calculated from equation [14] can be wrote in the form:

$$r_h = \frac{A_h L}{P_h L} \quad [21]$$

where:  $A_h$  - average area of pores in the cross section of porous solid perpendicularly to the flow direction of gas or liquid,  $\text{m}^2$

$P_h$  - average length of the line presenting the pores contour by which the flow of gas or liquid takes place in porous solid, on the cross section to the flow direction,  $\text{m}^2$

Assuming that the porous solid has the volume  $V$ , equation [21] can be written as:

$$r_h = \frac{A_h L/V}{P_h L/V} = \frac{\omega}{S} \quad [22]$$

where:  $\omega$  - porosity of solid,  $\text{m}^3/\text{m}^3$ ,

$S$  - specific surface of porous solid linked to the volume of solid,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ .

If  $S_0$  ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) is the specific surface of porous solid, we obtain the relation:

$$S = S_0(1 - \omega) \quad [23]$$

The medium rate  $\bar{V}$  of gas flux flowing through the pores in the solid can be determined from Poiseuille law (1), assuming the laminar flow:

$$\bar{V} = a \frac{\Delta p \cdot r_h^2}{L \eta} \quad [24]$$

where:  $a$  - coefficient of proportionality,

$\Delta p$  - pressure of gas decrease, Pa

$\eta$  - dynamic viscosity coefficient of gas transported through the porous solid, Pa·s

If the  $V_0$  is the medium rate of gas flow in relation to the unit of cross section of porous solid, through which the flow occurs, we obtain Dupuit's relation (1):

$$V_0 = \bar{V} \omega \quad [25]$$

Combining equations [23], [24] and [25] the medium rate of gas flowing through porous solid in relation to the cross section of this solid, perpendicular to gas flux can be obtained:

$$V_0 = a \frac{\Delta p \cdot \omega^3}{L \eta S_0^2 (1 - \omega)^2} \quad [26]$$

przepływu laminarnego:

$$\bar{V} = a \frac{\Delta p \cdot r_h^2}{L \eta} \quad [24]$$

gdzie:  $a$  – współczynnik proporcjonalności,

$\Delta p$  – spadek ciśnienia gazu, Pa,

$\eta$  – współczynnik lepkości dynamicznej gazu przepływającego przez porowate ciało stałe, Pa·s.

Jeżeli przez  $V_o$  oznaczymy średnią prędkość przepływu gazu, tym razem odniesioną do jednostkowego przekroju poprzecznego ciała porowatego, przez który następuje przepływ, to między obiema prędkościami zachodzi związek Dupuita (1):

$$V_o = \bar{V} \omega \quad [25]$$

Łącząc wzory [23] [24] i [25] otrzymuje się średnią prędkość gazu płynącego przez porowate ciało stałe odniesioną do jednostkowego przekroju poprzecznego ciała porowatego, prostopadłego do kierunku przepływu strumienia gazu

$$V_o = a \frac{\Delta p \cdot \omega^3}{L \eta S_o^2 (1 - \omega)^2} \quad [26]$$

Równanie [24] stosuje się w przypadku laminarnego przepływu przez porowate ciało stałe, w którym współczynnik proporcjonalności  $a^{-1} = 4,2 \text{ m}^{-2}$ . Różni autorzy różnie określają wielkość tego współczynnika przyjmując niekiedy wartości sięgające aż do  $a^{-1} = 5 \text{ m}^{-2}$ . Po wstawieniu liczbowej wartości współczynnika  $a$  do równania [21] otrzymuje się równanie Blake – Kozeny:

$$V_o = \frac{\Delta p \cdot \omega^3}{4,2 \cdot L \eta S_o^2 (1 - \omega)^2} \quad [27]$$

Z tego równania wydzielić można przepuszczalność właściwą, której wartość zależy wyłącznie od tekstury ciała porowatego, przez które zachodzi przepływ:

$$\Pi = \frac{\omega^3}{4,2 \cdot S_o^2 (1 - \omega)^2} = \frac{\omega \cdot r_h^2}{4,2} \text{ [m}^2\text{]} \quad [28]$$

Ze wzoru [28] wynika, że przepuszczalność właściwa ciała stałego zależy od porowatości i promienia hydraulicznego kapilar, przez które następuje przepływ gazu. Obie te wielkości związane są ściśle z geometrią porów. Dlatego przepuszczalność właściwa jest charakterystyczna dla danej mikrostruktury ciała stałego.

Dla liczby Reynoldsa określonej zależnością:

$$\text{Re}_{\Pi} = \frac{\rho V_o}{\eta (1 - \omega) S_o} \leq 2 \quad [29]$$

przepływ laminarny przechodzi w turbulentny co ma miejsce na przykład w przepływach przez złożę cząstek stałych.

## 7. Zastosowanie modelu kapilaro – porowatego do analizy przepływu ditlenku węgla przez warstwę wapna palonego

Szybkość przepływu strumienia gazu w ośrodku porowatym określa wzór Darcy'ego (9):

$$v = -\frac{\Pi}{\eta} \nabla p \text{ [m/s]} \quad [30]$$

Equation [24] can be applied in the case of laminar flow through the porous solid in which the proportionality coefficient  $a^{-1} = 4.2 \text{ m}^{-2}$ . Different authors differently define the value of this coefficient admitting even up to  $a^{-1} = 5 \text{ m}^{-2}$ .

After introducing the numerical value of coefficient  $a$  in equation [21] Blake-Kozeny's relation is obtained:

$$V_o = \frac{\Delta p \cdot \omega^3}{4,2 \cdot L \eta S_o^2 (1 - \omega)^2} \quad [27]$$

From this equation the specific permeability can be separated whose value depends exclusively on the porous solid texture through which the flow occurs:

$$\Pi = \frac{\omega^3}{4,2 \cdot S_o^2 (1 - \omega)^2} = \frac{\omega \cdot r_h^2}{4,2} \text{ [m}^2\text{]} \quad [28]$$

From equation [28] it results that the specific permeability of solid depends on porosity and hydraulic radius of capillaries through which the flow occurs. Both values depend on pores geometry. Therefore the specific permeability is typical for a given microstructure of the solid.

For Reynolds number, defined by equation:

$$\text{Re}_{\Pi} = \frac{\rho V_o}{\eta (1 - \omega) S_o} \leq 2 \quad [29]$$

the laminar flow is transformed into a turbulent one. The latter one takes place, for example, in flow through the solid particles bed.

## 7. Application of capillary – porous model for the analysis of carbon dioxide flow through the lime layer

The rate of flux gas flow through the porous medium is defined by Darcy's equation (9):

$$v = -\frac{\Pi}{\eta} \nabla p \text{ [m/s]} \quad [30]$$

where:  $\nabla p$  – pressure gradient of gas, Pa/m,

$\Pi$  – specific permeability of porous medium,  $\text{m}^2$ ,

$\eta$  – dynamic viscosity of gas, Pa·s.

Using this equation, the values of specific permeability for examined limestones were determined (8). They are depicted in Table 5. In this Table the values of hydraulic radius and specific permeability are given which were calculated from the capillary – porous model of solid.

The calculated values of hydraulic radius of dissociation product (CaO) of examined limestones differ significantly. However, it must be noted that the calculated values of capillaries hydraulic radius in calcium oxide being the product of different limestones dissociation are of the same order, in the range of about 170 nm to about 270 nm. Certainly, these calculated results refer to the uniform volume of limestone thermal dissociation products and do not take into account microcracks in the samples formed during their decomposition.

The calculated specific permeability of CaO layer produced during dissociation of examined limestones samples, obtained on the

gdzie:  $\nabla p$  – gradient ciśnienia gazu, Pa/m,

$\Pi$  – przepuszczalność właściwa ośrodka porowatego,  $m^2$ ,

$\eta$  – lepkość dynamiczna gazu, Pa·s.

Wykorzystując wzór Darcy'ego wyznaczono doświadczalnie wartości przepuszczalności właściwej badanych wapieni (8). Są one pokazane w tabelicy 5. W tabelicy tej znajdują się również wartości wyniki obliczeń promienia hydraulicznego i przepuszczalności właściwej, obliczone na podstawie modelu kapilarno – porowatego ciała stałego.

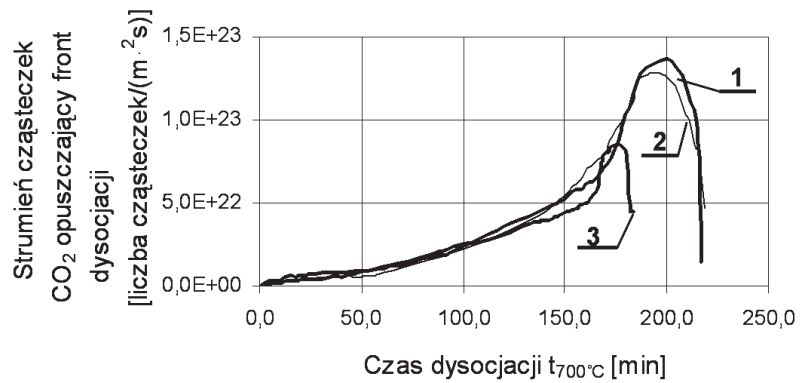
Obliczone wartości promienia hydraulicznego produktów dysocjacji ( $CaO$ ) różnych próbek wapieni różnią się znacznie. Jednak należy zauważyć, że wartości obliczonych promieni hydraulicznych kapilar w tlenku wapniowym otrzymanym z rozkładu różnych wapieni są tego samego rzędu i mieszczą się w przedziale od około 170 nm do około 270 nm. Oczywiście te wyniki obliczeń odnoszą się do jednorodnych objętości produktu dysocjacji termicznej wapieni i nie uwzględniają pęknięć próbek powstających podczas dysocjacji termicznej.

Wyniki obliczeń przepuszczalności właściwej warstewki  $CaO$  powstałej w wyniku dysocjacji próbek badanych wapieni, uzyskanych w oparciu o model kapilarno–porowatego ciała stałego, są tego samego rzędu. Ponadto rząd wielkości obliczonej przepuszczalności właściwej produktów dysocjacji próbek badanych wapieni jest taki sam, jak przepuszczalność właściwa wyznaczona doświadczalnie. Jednak, wartości przepuszczalności właściwej  $CaO$  obliczone jak i otrzymane doświadczalnie różnią się bardzo znacznie, w przypadku różnych wapieni, nawet nieznacznie przekraczając 100%. Wynik ten wykazuje, że model kapilarno–porowaty ciała stałego nie nadaje się do obliczeń strumienia ditlenku węgla przepływającego przez warstwę  $CaO$ , otrzymaną w wyniku dysocjacji próbek wapieni. Przyczyny tego stanu są dwie (1):

- duża zmienność średnic porów w  $CaO$ , powodująca znaczne wahania krętości kapilar zawartej w stałej  $a$  w równaniu [24],
- z tego samego powodu promień hydrauliczny nie jest poprawną wartością średnią promienia kapilary stosowanej w obliczeniach przepuszczalności właściwej produktu dysocjacji badanych wapieni.

## 8. Strumień dyfuzji cząsteczek $CO_2$ z powierzchni frontu dysocjacji wapienia obliczony z równania Darcy'ego

Obliczone za pomocą równania Darcy'ego [30] strumienie dyfuzji cząsteczek  $CO_2$  z powierzchni frontu dysocjacji próbek wapieni jurajskiego, prekambryjskiego i triasowego są przedstawione na rysunku 2. Obliczenia przeprowadzone zostały dla płaskiej płyty wapienia jednostronnie izolowanej, jak to pokazano na rysunku 3. Za temperaturę umownego początku dysocjacji płyty przyjęto  $700^\circ C$ .



Rys. 2. Krzywe strumieni cząsteczek ditlenku węgla opuszczających front dysocjacji próbek wapieni i dyfundujących przez rosnącą warstwę tlenku wapnia: 1 – próbka wapienia jurajskiego, 2 – próbka wapienia prekambryjskiego, 3 – próbka wapienia triasowego

Fig. 2. Flux curves of carbon dioxide leaving the dissociation front in limestone samples through increasing layer of calcium: 1 – sample of Jurassic limestone, 2 – sample of Pre-cambrian limestone, 3 – sample of Triassic limestone

basis of the capillary – porous solid model, are of the same order. Additionally, the order of the calculated values of  $CaO$  specific permeability which is the product of thermal dissociation of the examined limestone samples is of the same order as the one obtained experimentally. However, the calculated  $CaO$  specific permeability calculated as well as measured experimentally differs significantly in the case of the examined limestone samples. This result shows, that the capillary – porous model of solid is not adequate for the calculation of  $CO_2$  flux flowing through  $CaO$  layer, produced during the dissociation of limestone. The reasons of this behaviour are as follows (1):

- large differentiation of pores diameter in  $CaO$  layer, causing high fluctuation of capillaries tortuosity which is included in a constant of equation [24],
- for this reason the hydraulic radius is not an adequate value of the medium capillary radius used in the calculation of  $CaO$  specific permeability produced during limestones dissociation.

Tabela 5 / Table 5

WYNIKI OBLICZEŃ PROMIENIA HYDRAULICZNEGO I PRZEPUSZCZALNOŚCI WŁAŚCIWEJ  $CaO$  Z WAPIENI

RESULTS OF CALCULATED HYDRAULIC RADIUS AND SPECIFIC PERMEABILITY OF SOLID DISSOCIATION PRODUCT ( $CaO$ ) OF EXAMINED LIMESTONES

CaO z wapienia CaO of limestone:	Promień hydrauliczny*) $r_h, m$	Przepuszczalność właściwa Specific permeability*) $\pi, m^{22}$	Przepuszczalność właściwa Specific permeability**) $\pi, m^2$
jurajskiego Jurassic	2,70906E-07	9,773E-15	8,614E-15
prekambryjskiego Pre-cambrian	1,68234E-07	3,407E-15	6,012E-15
triasowego Triassic	1,85124E-07	5,009E-15	10,291E-15

\*) wartości obliczone z równania Kozeny – Carmana,

\*) values calculated from Kozeny-Carman equation,

\*\*) wartości obliczone z równania Darcy'ego.

\*\*) values calculated from Darcy equation.

Równanie Darcy'ego [30] w przypadku o opisanej geometrii ma postać:

$$\dot{n}_{CO_2} = -\frac{\Pi}{\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\rho_{CO_2} \cdot N_A}{M_{CO_2}} \quad [31]$$

gdzie:  $\dot{n}_{CO_2}$  - strumień cząsteczek CO<sub>2</sub> opuszczający front dysocjacji (liczba cząsteczek/ (m<sup>2</sup>·s)),

$\Pi$  - przepuszczalność właściwa, m<sup>2</sup>,

$\eta$  - lepkość dynamiczna ditlenku węgla w temperaturze frontu dysocjacji, Pa·s,

$p$  - ciśnienie ditlenku węgla na froncie dysocjacji, Pa,

$x$  - współrzędna (m),

$\rho_{CO_2}$  - gęstość ditlenku węgla na froncie dysocjacji, kg/m<sup>3</sup>,

$N_A$  - liczba Avogadry,

$M_{CO_2}$  - masa cząsteczkowa ditlenku węgla, kg/kmol.

Siłą napędową ruchu masy jest gradient ciśnienia występujący w strumieniu gazu  $\frac{\partial p}{\partial x}$ . W obliczeniach przyjmuje się, że ciśnienie ditlenku węgla  $p$  na froncie dysocjacji jest ciśnieniem równowagowym dysocjacji węglanu wapnia. Natomiast ciśnienie parcjale ditlenku węgla w mieszaninie gazów opływających płytę dekarbonatyzowanego wapienia wynosi  $p_{CO_2}$ . Zakłada się liniowy spadek ciśnienia ditlenku węgla od frontu dysocjacji do powierzchni dekarbonatyzowanej płyty wapienia.

Przepuszczalności właściwe tlenu wapnia powstałego podczas dysocjacji próbek poszczególnych wapieni są zawarte w tablicy 4 (8). Średnice i wysokości próbek, dla których przeprowadzono obliczenia są pokazane w tablicy 6. Właściwości wapieni, z których wykonane zostały próbki przedstawione są w pracy (7) i są typowe dla tych skał.

Przemieszczenie się frontu dysocjacji o  $\Delta x$  w czasie  $\Delta t$  oblicza się numerycznie z równania bilansu ciepła oraz warunków początkowych i brzegowych przedstawionych w pracy (11, 12).

Krzywe przedstawione na rysunku 2 mają lokalne maksimum wielkości dyfundującego strumienia cząsteczek ditlenku węgla. Z rysunku 2 widać, że czas dysocjacji próbek wapieni jest zależny od rodzaju wapieni (2).

Gęstość strumienia cząsteczek ditlenku węgla opuszczających powierzchnię frontu dysocjacji jest coraz większa co wynika ze wzrostu temperatury frontu dysocjacji wynikającego z rosnącej temperatury komory grzewczej pieca. Z drugiej strony wzrasta opór przepływu strumienia ditlenku węgla przez warstwę tlenu wapnia. Wzrost oporu przepływu powoduje spadek dyfundującego strumienia ditlenku węgla. Równocześnie właściwości wapieni poddanych dekarbonatyzacji mają również wpływ na czas dekarbonatyzacji próbek.

## 9. Wnioski

1. W ośrodku porowatym jakim jest tlenek wapniowy wyróżnia się cztery mechanizmy transportu strumienia gazu: dyfuzję

Tablica 6 / Table 6

WYMIARY CYLINDRYCZNYCH PRÓBEK WAPIENI PRZED DEKARBONATYZACJĄ

THE DIMENSIONS OF CYLINDRICAL LIMESTONE SAMPLES BEFORE DECARBONISATION

Wielkość Magnitude	Jednostka Unity	Rodzaj wapienia/Kind of limestone		
		Jurajski Jurassic	Prekambryjski Pre-cambrian	Triasowy Triassic
Średnica Diameter, D <sub>0</sub>	mm	45,809	48,698	47,678
Wysokość, Height, H <sub>0</sub>	mm	48,800	49,550	47,455

## 8. Diffusion flux of CO<sub>2</sub> molecules from the dissociation front of limestone calculated using Darcy equation

The diffusion fluxes of CO<sub>2</sub> molecules from the surface of dissociation front of Jurassic, Pre-cambrian and Triassic limestones samples calculated from Darcy equation [30] are presented in Figure 2. The calculation was executed for the limestone slabs unilaterally isolated, as shown in Figure 3. 700°C was adopted on the temperature of conventional start of slag dissociation.

Darcy's equation for the analysed case of defined geometry is:

$$\dot{n}_{CO_2} = -\frac{\Pi}{\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\rho_{CO_2} \cdot N_A}{M_{CO_2}} \quad [31]$$

where:  $\dot{n}_{CO_2}$  - flux of CO<sub>2</sub> molecules leaving the dissociation front (number of molecules/ (m<sup>2</sup>·s)),

$\Pi$  - specific permeability, m<sup>2</sup>,

$\eta$  - dynamic viscosity of carbon dioxide at temperature of dissociation front, Pa·s,

$p$  - carbon dioxide pressure at dissociation front, Pa,

$x$  - coordinate, m,

$\rho_{CO_2}$  - carbon dioxide density, kg/m<sup>3</sup>,

$N_A$  - Avogadro's number,

$M_{CO_2}$  - mass of CO<sub>2</sub> molecule, kg/kmol.

The driving force of mass movement is constituted by the pressure gradient in the flux of gas  $\frac{\partial p}{\partial x}$ . In the calculation it is assumed that the carbon dioxide pressure  $p$  at the dissociation front is the equilibrium pressure of calcium carbonate dissociation. But carbon dioxide partial pressure in the gas mixture flow round the limestone slab is equal to  $p_{CO_2}$ . It is assumed that the linear CO<sub>2</sub> pressure decreases from the dissociation front to the surface of limestone slab under dissociation.

Specific permeability of calcium oxide produced during the different limestones dissociation are presented in Table 4 (8). The heights and diameter of the samples for which the calculations were done are depicted in Table 6. Limestone properties from which the samples were prepared are described in paper (7) and are typical for these rocks.



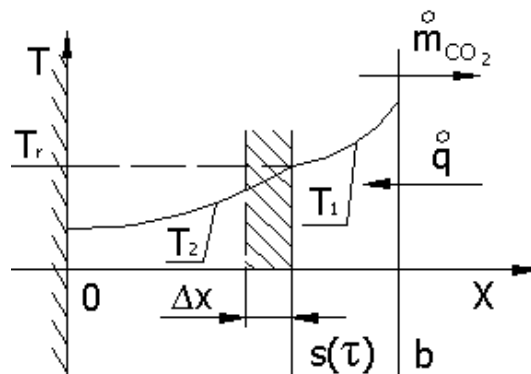
Knudsen, dyfuzję molekularną wraz z dyfuzją powierzchniową i przepływ pod wpływem różnicy ciśnień.

2. W równaniach opisujących strumień gazu w dyfuzji Knudsen, dyfuzji molekularnej i przepływie wywołanym różnicą ciśnień współczynniki tych równań można obliczyć korzystając z odpowiednich modeli. Brak jest metody obliczania współczynnika dyfuzji powierzchniowej. Jego wartość wyznacza się doświadczalnie.
3. Model ciała kapilarno – porowatego nie nadaje się do obliczeń transportu ditlenku węgla przez warstwę CaO z powodu zbyt dużej zmienności wielkości porów, powodującej błędy w wyznaczaniu krętości i promienia hydraulicznego kapilar.
4. Czas dysocjacji próbek wapieni zależy zarówno od transportu ciepła do frontu dysocjacji jak i masy (ditlenku węgla) z frontu dysocjacji do mieszaniny gazów otaczających dekarbonatyzowaną próbkę oraz rodzaju dekarbonatyzowanych wapieni.

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej nr 11.11.160.603

## Literatura / References

1. P.C. Carman, *Flow of gases through porous media*, Academic Press Inc., Publishers, New York 1956, str.1–81.
2. E.A. Mason, A. P. Malinauskas, *Gas transport in porous media: the dusty – gas model*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York 1983, str.12, 23–24.
3. A. Burghardt, G. Bartelmus, *Inżynieria reaktorów chemicznych, T. II Reaktory dla układów heterogenicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001, str. 96–116.
4. A.W.D. Hills, *The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate*, Chem. Eng. Sc., 1968, vol. 23, str. 297–320.
5. F. R. Campbell, A. W. D. Hills, A. Paulin, *Transport properties of porous lime and their influence on the decomposition of porous compacts of calcium carbonate*, Chem. Eng. Sci., vol. 25 (1970), str. 929–942.
6. Ch. Feng, W. E. Stewart, *Practical models for isothermal diffusion and flow of gases in porous solids*, Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 12, nr 2 (1973), str. 143–147.
7. R. Lech, *Thermal decomposition of limestone; Part 1 – Influence of properties on calcination time*, Sil. Ind. vol. 71, no 7-8, s. 103-109, 2006.
8. R. Lech, *Thermal decomposition of limestone: Part 4 – Permeability of product layer*, Sil. Ind., vol.72, nr 3 – 4, s.45–52, 2007.
9. J. Van Brakel, *Pore space models for transport phenomena in porous media. Review and evaluation with special emphasis on capillary liquid transport*, Powder Technology, 11 (1975), str. 205 – 236.
10. G. H. Geiger, D. R. Poirier, *Transport phenomena in metallurgy*, Addison – Wesley Publ. Comp., Inc., Reading, Massachusetts 1973, str. 43–45, 91–102.
11. R. Lech, *Mathematical model of thermal decomposition of limestone: Part 1 – Set of the model equations*, (w druku w Sil. Ind.).
12. B. Bożek, *Mathematical model of thermal decomposition of limestone: Part 2 – Algorithm of numeric calculation* (w druku w Sil. Ind.).



Rys. 3. Położenie frontu dysocjacji  $s(\tau)$  w płaskiej płycie wapienia:  $T_1$  – rozkład temperatury w tlenku wapniowym palonym,  $T_2$  – rozkład temperatury w wapieniu,  $T_r$  – temperatura reakcji,  $m_{CO_2}$  – strumień dyfundującego ditlenku węgla,  $q$  – strumień ciepła dopływający do frontu dysocjacji

Fig. 3. Location of dissociation front  $S(T)$  in flat limestone slab:  $T_1$  – temperature curve,  $T_2$  – temperature curve of limestone,  $T_r$  – reaction temperature,  $m_{CO_2}$  – diffusion flux of carbon dioxide,  $q$  – heat flux arriving to dissociation front

The displacement of the dissociation front by  $\Delta x$  during the time  $\Delta t$  is calculated numerically from the thermal balance equation and starting, from boundary conditions which are described in the paper (11, 12).

The curves presented on Figure 2 have the local maximum of the magnitude of diffusion of carbon dioxide (2).

Flux density of carbon dioxide molecules leaving the surface of the dissociation front increases which is the result of the dissociation front temperature increase caused by increasing temperature of the furnace chamber. On the other hand the resistance of the flux flow of carbon dioxide through the layer of calcium oxide increases.

The resistance flow increase causes the decrease of the diffusion flux of carbon dioxide. Simultaneously the properties of limestones under dissociation have also the influence on the time of this process.

## 9. Conclusions

1. In the porous medium represented by calcium oxide for the mechanism of gas flux transport Knudsen's diffusion, molecular diffusion together with surface diffusion and flow under the pressure gradient can be distinguished.
2. In the equations describing the gas flux in Knudsen's diffusion, molecular diffusion and flow caused by the pressure gradient the coefficient of this equations can be calculated on the basis of adequate models. There is no method of calculation of the surface diffusion coefficient. Its value is determined experimentally.
3. The model of capillary – porous solid is not useful for the calculation of carbon dioxide transport through CaO layer because of very high changeability of pores dimension, causing errors in determination of tortuosity and hydraulic radius of capillaries.
4. Dissociation time of limestone samples depends both on heat transport to dissociation front and mass transport of  $CO_2$  from this front to the gas mixture surrounding the samples during decarbonation. It depends also on the type of limestone under examination.