

Колесник В.В.¹, канд. техн. наук, **Орлик В.М.²**, канд. техн. наук,
Хвастухін Ю.І.², докт. техн. наук, проф.,
Костогриз К.П.², канд. техн. наук, **Жайворонок В.А.²**

¹ **Київська державна академія водного транспорту, Київ**
 вул. Кирилівська, 9, 04071 Київ, Україна, e-mail: kolesnyk@email.ua

² **Інститут газу НАН України, Київ**
 вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: orlykvol@gmail.com

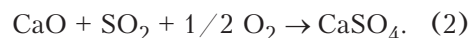
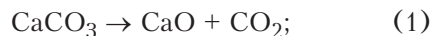
Кальцинація дрібнодисперсного вапняку в псевдозрідженому шарі інертного зернистого матеріалу.

1. Математичний опис процесу кальцинації частинки вапняку

Представлено детальний математичний опис ендотермічного процесу випалу частинки вапняку при проходженні високотемпературної зони псевдозрідженого шару розігрітих інертних частинок. При побудові математичної моделі термохімічного перетворення частинок вапняку прийняті такі основні припущення: крупнодисперсні частинки інертного матеріалу перебувають у режимі ідеального перемішування, виконуючи роль термостату; частинки вапняку в струмені високотемпературного псевдозріджуючого агенту проходять через псевдозріджений шар інертного матеріалу в режимі ідеального витіснення; частинки оксиду кальцію, що утворилися в результаті термохімічної обробки, зберігають початковий об'єм частинки вапняку з відповідною зміною поточної об'ємної пористості частинки; тиск та густина діоксиду вуглецю, що утворюється в процесі кальцинації на поверхні непрореагованого CaCO_3 та які визначають швидкість реакції кальцинації, дорівнюють значенням цих параметрів у поточній по радіусу точці газового потоку CO_2 , що евакуується з частинки по радіальних порах; нагрів частинки забезпечується тільки завдяки теплопровідності твердої фази та інтенсивності теплообміну «частинка – псевдозріджений шар». *Бібл. 7.*

Ключові слова: вапняк, оксид кальцію, псевдозріджений шар, математична модель.

Одним із регулюючих факторів у вугільній теплоенергетиці є викиди з димовими газами діоксиду сірки. Особливо це стосується високосірчаного вугілля. Для зв'язування сірки при піловугільному спалюванні палива у котлах застосовують вдювання у високотемпературну зону подрібненого вапняку (CaCO_3). У високотемпературному потоці відбувається процес його кальцинації: розкладання до оксиду кальцію з виділенням CO_2 . Оксид кальцію зв'яже SO_2 з димових газів з утворенням CaSO_4 (процес сульфатизації):



Одночасне протікання реакцій (1) та (2) потребує подачі надлишкової (порівняно із стехіометричною) кількості вапняку через неефективність використання внутрішньої поверхні адсорбенту – оксиду кальцію, обумовленого блокуванням пор CaO сульфатом кальцію, що утворюється.

Очевидно, з цієї причини для більш-менш задовільного зв'язування SO_2 необхідно подавати у котел значно більшу кількість CaCO_3 порівняно із стехіометричним значенням. Співвідношення $\text{Ca}/\text{S} \geq 2$ [1]. Подача надлишкової кількості вапняку призводить до значного охолодження топкового простору, внаслідок чого знижується теплове сприйняття екранних поверхонь котла. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми може бути використання додаткового пристрою для попереднього випалювання подрібненого вапняку та подачі відхідних газів із цього пристрою з уже випаленим вапняком у середньотемпературній зоні котла. Цей пристрій може бути виконаний у вигляді печі з псевдозрідженим шаром (ПШ) інертного матеріалу (кварцовий пісок, корунд, шамотні частинки тощо) з розміром частинок, що у декілька разів перевищують розмір найкрупніших частинок подрібненого вапняку. Швидкість газу в ньому забезпечує розвинене псевдозрідження

інертного матеріалу та водночас винесення подрібненого вапняку після випалювання.

Очевидно, що ефективність поглинання оксидів сірки визначається якістю адсорбенту, тим, наскільки розвинена та доступна поверхня його пор. Отримання CaO необхідної якості залежить від таких факторів: виду вихідного вапняку, фракційного складу, температури кальцинації, середовища та часу обробки. У випадку проведення процесу в псевдозрідженому шарі останній фактор особливо важливий через лімітування часу обробки сировини, обумовленого особливостями газодинаміки ПШ. Тому знання швидкості протікання топохімічної реакції (1) має першочергове значення при розрахунку та проектуванні апаратів кальцинації в ПШ.

Дослідження кінетики процесу кальцинації з наступним аналізом реакційної здатності отриманого адсорбенту та її залежності від параметрів процесу випалювання проводилися багатьма дослідниками за експериментальними та чисельними методами. Активно цитуються та використовуються результати дослідження кінетики кальцинування та властивостей реакційної поверхні CaO, проведені в диференціальному реакторі у широкому діапазоні вихідних розмірів вапняку та температур [2]. У роботі [3] наведено числове моделювання складного процесу кальцинації з урахуванням дифузії діоксиду вуглецю через шар CaO, що утворюється, та безперервної зміни площі поверхні пор, а саме: збільшення внаслідок топохімічної реакції та зменшення через спікання.

У роботі [4] за експериментальними та числовими методами з використанням моделі «непрореагованого ядра» досліджені швидкість реакції випалювання, зміна пористості та питомої поверхні пор адсорбенту.

Детальне дослідження топохімічного процесу випалювання CaCO₃ за методом математичного моделювання щодо цементного виробництва виконано у роботі [5].

Дуже важливою для інженерної практики є робота з визначення швидкості реакції розкладання вапняку, коефіцієнтів теплопровідності та ефективних коефіцієнтів дифузії діоксиду вуглецю в порах адсорбенту, наведені у роботі [6]. Детальне дослідження термохімічного перетворення частинки CaCO₃ в інертному потоці азоту виконано у роботі [7].

У всіх перерахованих вище дослідженнях топохімічна реакція кальцинації відбувалася у високотемпературному газовому потоці.

У даній роботі розглядається процес термохімічного перетворення дрібнодисперсного вапняку в ПШ інертних частинок. На першому

етапі зроблено детальний математичний опис процесу перетворення частинки CaCO₃ в адсорбент CaO, що стане базою для оптимізації процесу кальцинації в необхідному масштабі та наступного використання для розрахунків вихідних даних для проектування відповідного обладнання для процесів зв'язування оксидів сірки.

При побудові математичного опису процесу кальцинації CaCO₃ прийняті такі припущення:

- частинка нагрівається завдяки радіальній теплопровідності твердої фази;

- при кальцинації частинка зберігає свій розмір та структуру пор;

- у процесі розкладання CaCO₃, що відбувається в усьому об'ємі в межах певної ділянки за радіусом частинки – активної зони кальцинації, – CaO заміщує з поверхні CaCO₃ з відповідною зміною об'ємної пористості;

- евакуація CO₂ до радіальних пор у зоні кальцинації відбувається з поточною поверхні залишкового CaCO₃ крізь шар CaO через достатньо великі тангенціальні пори, які після закінчення процесу кальцинації зникають внаслідок спікання та не впливають на подальший процес видалення CO₂ з частинки у зовнішній потік. Внаслідок цього тиск та густина CO₂ на поверхні залишкового CaCO₃ дорівнює значенням цих параметрів у радіальних порах для довільної точки по радіусу частинки в зоні кальцинації;

- за умов ізотропності матеріалу частинки поверхнева пористість, що спричинена наявністю радіальних пор, дорівнює третині об'ємної пористості;

- теплопровідністю газової фази частинки вздовж радіальних пор можна знехтувати;

- початковий тиск та густина CO₂ в порах частинки дорівнює рівноважному тиску CO₂ для CaCO₃ при початковій температурі частинки.

При побудові математичного опису процесу кальцинації відповідно до наявної попередньої інформації згідно літературних джерел та прийнятих припущень була застосована наступна система позначень:

$A_{CaCO_3(x)}$	– активна поверхня процесів кальцинації та теплообміну, м ²
sr_i	– питома теплоємність <i>i</i> -го компоненту, кДж/(кг·°C)
$D_{r,\tau} = D(r,\tau)$	– коефіцієнт дифузії CO ₂ у точці радіусу <i>r</i> в момент τ , м ² /с
I_i	– ентальпія <i>i</i> -го компоненту, кДж/кг
$I_i = \Delta H_i^0 + I_i$	– повна ентальпія <i>i</i> -го компоненту, кДж/кг
ΔH_i^0	– ентальпія утворення <i>i</i> -го компоненту, кДж/кг
K_{CaCO_3}	– швидкість процесу кальцинації, кг/с
\tilde{k}_{CaCO_3}	– питомий коефіцієнт швидкості кальцинації, кг/(м ² ·с), $k_{CaCO_3} = k_{CaCO_3}^I k_{CaCO_3}^P$

$k_{CaCO_3}^t$	— коефіцієнт залежності швидкості кальцинації від температури
$k_{CaCO_3}^p$	— коефіцієнт залежності швидкості кальцинації від густини CO_2
M_i	— молекулярна маса i -го компоненту, кг/кмоль
m_{i0}	— лінійна густина розподілу i -го компоненту по радіусу, кг/м
$p_{CO_2}(r, \tau)$, $p_{CO_2}(r, \tau)$	— тиск (кПа) та густина (кг/м ³) CO_2 у точці радіусу r в момент τ
p^{eCO_2}	— рівноважний тиск CO_2 для $CaCO_3$
p^{extCO_2}	— парціальний тиск CO_2 зовнішнього потоку, кПа
R_g	— універсальна газова стала, кДж/(кмоль·°C)
R^0	— зовнішній радіус частинки, м
r	— поточний радіус, м
$S_{CaCO_3}^s$	— питома поверхня процесів кальцинації та теплообміну, (поверхня контакту $CaCO_3$ з газовою фазою)/(1 кг $CaCO_3$), м ² /кг
t^0	— початкова температура твердої складової частинки, °C
$t_{r, \tau} = t(r, \tau)$	— поточна температура твердої складової частинки, °C
$x_{r, \tau} = x(r, \tau)$	— ступінь кальцинації у точці радіусу r в момент τ , $0 \leq x_{r, \tau} \leq 1$
α_τ	— коефіцієнт тепловіддачі між твердою та газовою фазою частинки, кВт/(м ² ·°C)
α_τ^{ext}	— коефіцієнт тепловіддачі між частинкою та зовнішнім потоком, кВт/(м ² ·°C)
ε^0	— початкова об'ємна пористість
$\varepsilon_{r, \tau} = \varepsilon(x_{r, \tau})$	— поточна об'ємна пористість у точці радіусу r в момент τ
$\varepsilon_S(x)$	— поверхнева пористість — відношення поверхні, вільної від твердої фази i , до загальної поверхні сфери довільного радіусу r
$\theta_{r, \tau} = \theta(r, \tau)$	— температура газової складової частинки, °C
θ_g	— температура зовнішнього газового потоку, °C
λ_i	— коефіцієнт теплопровідності i -го компоненту твердої фази при $x_{r, \tau} < 1$, кВт/(м·°C)
$\lambda_{r, \tau} = \lambda(r, \tau)$	— результуючий коефіцієнт теплопровідності твердої фази у точці радіусу r в момент τ при $x_{r, \tau} < 1$, кВт/(м·°C)
$\hat{\lambda}_{CaO}$	— коефіцієнт теплопровідності CaO після спікання твердої фази при $x_{r, \tau} = 1$, кВт/(м·°C)
ρ_i	— густина i -го компоненту, кг/м ³
τ	— час, с

Співвідношення:
 $\gamma_{CaO} = M_{CaO} / M_{CaCO_3} = 0,56$
 $\gamma_{CO_2} = M_{CO_2} / M_{CaCO_3} = 0,44$
 $\gamma_{CaO} + \gamma_{CO_2} = 1$

Для кращого відображення процедури побудови формалізованого опису перебігу реального процесу кальцинації у вигляді математичних рівнянь, що відповідають прийнятій концепції інтерпретації окремих стадій фізико-хімічних перетворень, нижче подається докладний опис отримання базових результуючих співвідношень.

Рівняння матеріального та енергетичного балансу для твердої фази частинки

Матеріальний баланс

У точці r в момент τ з урахуванням стехіометрії реакції та поточного ступеня кальци-

нації маємо такі значення для лінійної густини компонентів твердої фази та поточної пористості:

$$m_{CaCO_3}(r, \tau) = 4 \pi r^2 (1 - \varepsilon^0) \rho_{CaCO_3} (1 - x_{r, \tau}); \quad (3)$$

$$m_{CaO}(r, \tau) = 4 \pi r^2 (1 - \varepsilon^0) \rho_{CaCO_3} x_{r, \tau} \gamma_{CaO}; \quad (4)$$

$$\varepsilon_{r, \tau} = 1 - (1 - \varepsilon^0) \cdot [1 - x_{r, \tau} \cdot (1 - \frac{\rho_{CaCO_3}}{\rho_{CaO}} \cdot \gamma_{CaO})]. \quad (5)$$

Для моменту часу $\tau = 0$ маємо

$$\begin{aligned} m_{CaCO_3}^0(r) &= m_{CaCO_3}(r, 0) = \\ &= 4 \pi r^2 (1 - \varepsilon^0) \rho_{CaCO_3}. \end{aligned} \quad (6)$$

Звідси

$$m_{CaCO_3}(r, \tau) = m_{CaCO_3}^0(r) (1 - x_{r, \tau}); \quad (7)$$

$$m_{CaO}(r, \tau) = m_{CaCO_3}^0(r) x_{r, \tau} \gamma_{CaO}. \quad (8)$$

Одночасно маємо такі співвідношення:

$$\partial m_{CaCO_3}(r, \tau) / \partial \tau = - m_{CaCO_3}^0(r) \partial x_{r, \tau} / \partial \tau; \quad (9)$$

$$\partial m_{CaCO_3}(r, \tau) / \partial \tau = m_{CaCO_3}^0(r) \gamma_{CaO} \partial x_{r, \tau} / \partial \tau, \quad (10)$$

та в силу стехіометрії реакції лінійну густину потоку діоксиду вуглецю, що в результаті кальцинації виділяється у газову фазу частинки:

$$g_{CO_2}(r, \tau) = m_{CaCO_3}^0(r) \gamma_{CaO} \partial x_{r, \tau} / \partial \tau, \quad \text{кг/(м·с)}. \quad (11)$$

З рівняння матеріального балансу для $CaCO_3$ маємо, що зміна кількості $CaCO_3$ за інтервал часу $\Delta \tau$ у шарі товщиною Δr довкола сфери радіуса r дорівнює

$$\begin{aligned} \Delta m_{CaCO_3} &= [m_{CaCO_3}(r, \tau + \Delta \tau) - \\ &- m_{CaCO_3}(r, \tau)] \Delta r = 4 \pi r^2 (1 - \\ &- \varepsilon^0) \rho_{CaCO_3} (x_{r, \tau} - x_{r, \tau + \Delta \tau}) \Delta r = \\ &= m_{CaCO_3}^0(r) (x_{r, \tau} - x_{r, \tau + \Delta \tau}) \Delta r. \end{aligned} \quad (12)$$

Відповідно до визначення швидкості процесу кальцинації маємо

$$\Delta m_{CaCO_3} = - K_{CaCO_3} \Delta \tau. \quad (13)$$

Тут

$$K_{CaCO_3}(r, \tau) = \tilde{k}_{CaCO_3} A_{CaCO_3}(x_{r, \tau}), \quad (14)$$

де відповідно до визначення

$$\tilde{k}_{CaCO_3} = k_{CaCO_3}^t k_{CaCO_3}^p. \quad (15)$$

Згідно [7],

$$k^t_{\text{CaCO}_3}(t) = 6,078 \cdot 10^7 \times \exp[-205000/(R_g(t + 273,15))]; \quad (16)$$

$$k^p_{\text{CaCO}_3}(p_{\text{CO}_2}) = 1, \text{ якщо } p_{\text{CO}_2} \leq 10^{-2} p^e_{\text{CO}_2};$$

$$k^p_{\text{CaCO}_3}(p_{\text{CO}_2}) = 1 - p_{\text{CO}_2}/p^e_{\text{CO}_2},$$

$$\text{якщо } 10^{-2} \cdot p^e_{\text{CO}_2} < p_{\text{CO}_2} \leq p^e_{\text{CO}_2},$$

де

$$p^e_{\text{CO}_2}(t) = 1,826 \cdot 10^7 \times \exp(-19680/(t + 273,15)). \quad (17)$$

Для шару, що розглядається,

$$A_{\text{CaCO}_3}(x_{r,\tau}) = 4 \pi r^2 (1 - \varepsilon^0) \times \Delta r \rho_{\text{CaCO}_3} (1 - x_{r,\tau}) S^s_{\text{CaCO}_3} = m^0_{\text{CaCO}_3}(r) (1 - x_{r,\tau}) S^s_{\text{CaCO}_3} \Delta r. \quad (18)$$

З урахуванням наведених співвідношень отримуємо співвідношення, що впливає з матеріального балансу:

$$(x_{r,\tau} - x_{r,\tau+\Delta\tau}) = -\bar{k}_{\text{CaCO}_3}(t_{r,\tau}, p_{\text{CO}_2}(r,\tau)) \times (1 - x_{r,\tau}) S^s_{\text{CaCO}_3} \Delta\tau. \quad (19)$$

Після граничного переходу при $\Delta\tau \rightarrow 0$ маємо таке диференційне рівняння:

$$\partial x_{r,\tau} / \partial\tau = \bar{k}_{\text{CaCO}_3}(t_{r,\tau}, p_{\text{CO}_2}(r,\tau)) \times S^s_{\text{CaCO}_3} (1 - x_{r,\tau}). \quad (20)$$

$$\frac{\partial}{\partial\tau} [m_{\text{CaCO}_3}(r,\tau) \cdot \hat{I}_{\text{CaCO}_3}(t_{r,\tau}) + m_{\text{CaO}}(r,\tau) \cdot \hat{I}_{\text{CaO}}(t_{r,\tau})] = 4\pi \cdot (1 - \varepsilon_S) \cdot \frac{\partial}{\partial r} [r^2 \lambda_{r,\tau} \times \frac{\partial t_{r,\tau}}{\partial r}] - g_{\text{CO}_2}(r,\tau) \cdot \hat{I}_{\text{CO}_2}(t_{r,\tau}) + m^0_{\text{CaCO}_3}(r) \cdot (1 - x_{r,\tau}) \cdot S^s_{\text{CaCO}_3} \alpha_t (\theta_{r,\tau} - t_{r,\tau}) \quad (25a)$$

$$[m_{\text{CaCO}_3}(r,\tau) \cdot c^p_{\text{CaCO}_3}(t_{r,\tau}) + m_{\text{CaO}}(r,\tau) \cdot c^p_{\text{CaO}}(t_{r,\tau})] \cdot \frac{\partial t_{r,\tau}}{\partial\tau} = 4\pi (1 - \varepsilon_S) \cdot \frac{\partial}{\partial r} [r^2 \lambda_{r,\tau} \times \frac{\partial t_{r,\tau}}{\partial r}] - g_{\text{CO}_2}(r,\tau) \cdot \hat{I}_{\text{CO}_2}(t_{r,\tau}) - \frac{\partial m_{\text{CaCO}_3}(r,\tau)}{\partial\tau} \cdot \hat{I}_{\text{CaCO}_3}(t_{r,\tau}) - \frac{\partial m_{\text{CaO}}(r,\tau)}{\partial\tau} \times \quad (26)$$

$$\times \hat{I}_{\text{CaO}}(t_{r,\tau}) + m^0_{\text{CaCO}_3}(r) \cdot (1 - x_{r,\tau}) \cdot S^s_{\text{CaCO}_3} \alpha_t (\theta_{r,\tau} - t_{r,\tau});$$

$$- g_{\text{CO}_2}(r,\tau) \cdot \hat{I}_{\text{CO}_2}(t_{r,\tau}) - \frac{\partial m_{\text{CaCO}_3}(r,\tau)}{\partial\tau} \cdot \hat{I}_{\text{CaCO}_3}(t_{r,\tau}) - \frac{\partial m_{\text{CaO}}(r,\tau)}{\partial\tau} \cdot \hat{I}_{\text{CaO}}(t_{r,\tau}) =$$

$$- m^0_{\text{CaCO}_3}(r) \cdot \gamma_{\text{CO}_2} \cdot \frac{\partial x_{r,\tau}}{\partial\tau} \cdot (\Delta H^0_{\text{CO}_2} + I_{\text{CO}_2}(t_{r,\tau})) + m^0_{\text{CaCO}_3}(r) \cdot \frac{\partial x_{r,\tau}}{\partial\tau} \cdot (\Delta H^0_{\text{CaCO}_3} + I_{\text{CaCO}_3}(t_{r,\tau})) -$$

$$m^0_{\text{CaCO}_3}(r) \cdot \gamma_{\text{CaO}} \cdot \frac{\partial x_{r,\tau}}{\partial\tau} \cdot (\Delta H^0_{\text{CaO}} + I_{\text{CaO}}(t_{r,\tau})) = [(\Delta H^0_{\text{CaCO}_3} - \gamma_{\text{CaO}} \cdot \Delta H^0_{\text{CaO}} - \gamma_{\text{CO}_2} \Delta H^0_{\text{CO}_2})$$

$$+ (I_{\text{CaCO}_3}(t_{r,\tau}) - \gamma_{\text{CaO}} \cdot I_{\text{CaO}}(t_{r,\tau}) - \gamma_{\text{CO}_2} \cdot I_{\text{CO}_2}(t_{r,\tau}))] \cdot m^0_{\text{CaCO}_3}(r) \cdot \frac{\partial x_{r,\tau}}{\partial\tau}; \quad (27)$$

Енергетичний баланс

Зміна енергетичного стану частинки за інтервал часу $\Delta\tau$ дорівнює

$$\Delta Q = [m_{\text{CaCO}_3}(r,\tau + \Delta\tau) \bar{I}_{\text{CaCO}_3}(t_{r,\tau+\Delta\tau}) + m_{\text{CaO}}(r,\tau + \Delta\tau) \bar{I}_{\text{CaO}}(t_{r,\tau+\Delta\tau}) - m_{\text{CaCO}_3}(r,\tau) \times \bar{I}_{\text{CaCO}_3}(t_{r,\tau}) + m_{\text{CaO}}(r,\tau) \bar{I}_{\text{CaO}}(t_{r,\tau})] \Delta r. \quad (21)$$

Ця зміна відбувається внаслідок впливу наступних чинників.

У результаті транзиту тепла через шар завдяки теплопровідності у твердому шарі накопичується тепло у кількості

$$\Delta Q_1 = -4 \pi r^2 (1 - \varepsilon_S) \lambda_{r,\tau} (\partial t_{r,\tau} / \partial r) \Delta\tau + 4 \pi (r + \Delta r)^2 (1 - \varepsilon_S) \lambda_{r,\tau+\Delta\tau} (\partial t_{r,\tau+\Delta\tau} / \partial r) \Delta\tau. \quad (22)$$

З твердого шару разом з CO_2 видаляється тепло у кількості

$$\Delta Q_2 = g_{\text{CO}_2}(r,\tau) \bar{I}_{\text{CO}_2}(r,\tau) \Delta r \Delta\tau. \quad (23)$$

У результаті теплообміну з газовою фазою до твердого шару надходить тепло у кількості

$$\Delta Q_3 = 4 \pi r^2 (1 - \varepsilon^0) \rho_{\text{CaCO}_3} (1 - x_{r,\tau}) S^s_{\text{CaCO}_3} \alpha_t \times (\theta_{r,\tau} - t_{r,\tau}) \Delta r \Delta\tau = m^0_{\text{CaCO}_3}(r) (1 - x_{r,\tau}) \times S^s_{\text{CaCO}_3} \alpha_t (\theta_{r,\tau} - t_{r,\tau}) \Delta r \Delta\tau. \quad (24)$$

В силу теплового балансу

$$\Delta Q = \Delta Q_1 - \Delta Q_2 + \Delta Q_3. \quad (25)$$

Після граничного переходу при $\Delta r \rightarrow 0$ та $\Delta\tau \rightarrow 0$ маємо рівняння (25a) або (26):

$$I_{CaCO_3}(t_{r,\tau}) - \gamma_{CaO} \cdot I_{CaO}(t_{r,\tau}) - \gamma_{CO_2} \cdot I_{CO_2}(t_{r,\tau}) = [c_{CaCO_3}^p(0,5 t_{r,\tau}) - \gamma_{CaO} \cdot c_{CaO}^p(0,5 t_{r,\tau}) - \gamma_{CO_2} \cdot c_{CO_2}^p(0,5 t_{r,\tau})] t_{r,\tau}; \quad (28)$$

$$\frac{\partial t_{r,\tau}}{\partial \tau} = \frac{(1-\varepsilon_S)}{(1-\varepsilon^0) \cdot \rho_{CaCO_3} \cdot c_{r,\tau}^p} \left\{ \lambda_{r,\tau} \cdot \frac{\partial^2 t_{r,\tau}}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} \cdot \lambda(r,\tau) + \frac{\partial \lambda(r,\tau)}{\partial r} \right) \cdot \frac{\partial t_{r,\tau}}{\partial r} \right\} + \frac{1}{c_{r,\tau}^p} \cdot \left\{ \Delta Q + [c_{CaCO_3}^p(0,5 \cdot t_{r,\tau}) - \gamma_{CaO} \cdot c_{CaO}^p(0,5 \cdot t_{r,\tau}) - \gamma_{CO_2} \cdot c_{CO_2}^p(0,5 \cdot t_{r,\tau})] \cdot t_{r,\tau} \right\} \cdot \frac{\partial x_{r,\tau}}{\partial \tau} + \frac{1}{c_{r,\tau}^p} \cdot \left\{ (1-x_{r,\tau}) \cdot S_{CaCO_3}^S \cdot \alpha_t \cdot (\theta_{r,\tau} - t_{r,\tau}) \right\} \quad (29)$$

$$\frac{\partial t_{r,\tau}}{\partial \tau} = \frac{(1-\varepsilon_S)}{(1-\varepsilon^0) \cdot \rho_{CaCO_3} \cdot c_{r,\tau}^p} \left\{ \lambda_{r,\tau} \cdot \frac{\partial^2 t_{r,\tau}}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} \cdot \lambda(r,\tau) + \frac{\partial \lambda(r,\tau)}{\partial r} \right) \cdot \frac{\partial t_{r,\tau}}{\partial r} \right\} + \frac{1}{c_{r,\tau}^p} \cdot \left\{ \Delta Q^0 + [c_{CaCO_3}^p(0,5 \cdot t_{r,\tau}) - \gamma_{CaO} \cdot c_{CaO}^p(0,5 \cdot t_{r,\tau}) - \gamma_{CO_2} \cdot c_{CO_2}^p(0,5 \cdot t_{r,\tau})] \cdot t_{r,\tau} \right\} \times \times \tilde{k}_{CaCO_3}(t_{r,\tau}, p_{CO_2}(r,\tau)) \cdot S_{CaCO_3}^S \cdot (1-x_{r,\tau}) + \frac{1}{c_{r,\tau}^p} \cdot \left\{ (1-x_{r,\tau}) \cdot S_{CaCO_3}^S \cdot \alpha_t \cdot (\theta_{r,\tau} - t_{r,\tau}) \right\}; \quad (30)$$

$$\frac{\partial \lambda_{r,\tau}}{\partial r} = [\lambda_{CaO}(t_{r,\tau}) - \lambda_{CaCO_3}(t_{r,\tau})] \cdot \frac{\partial x_{r,\tau}}{\partial r} + \left[\frac{d\lambda_{CaCO_3}(t_{r,\tau})}{dt} \cdot (1-x_{r,\tau}) + \frac{d\lambda_{CaO}(t_{r,\tau})}{dt} \cdot x_{r,\tau} \right] \cdot \frac{\partial t_{r,\tau}}{\partial r} \quad (32)$$

Відповідно до виразів для повної ентальпії та для швидкості зміни лінійної густини компонентів маємо (див. формулу (27)).

Якщо скористатися лінійною апроксимацією залежності питомої теплоємності компонентів від температури, то (див. формулу (28)).

Крім того, ΔQ^0 – теплота реакції кальцинації; $c_{r,\tau}^p$ – поточна питома теплоємність твердої фази у точці r в момент τ :

$$\Delta Q^0 = \Delta H^0_{CaCO_3} - \gamma_{CaO} \Delta H^0_{CaO} - \gamma_{CO_2} \Delta H^0_{CO_2};$$

$$c_{r,\tau}^p = (1-x_{r,\tau}) c_{CaCO_3}^p(t_{r,\tau}) + x_{r,\tau} \gamma_{CaO} c_{CaO}^p(t_{r,\tau}).$$

З урахуванням виразів для лінійної густини компонентів та після відповідних підстановок введених позначень остаточно маємо рівняння, що впливає з умови енергетичного балансу для твердої фази частинки (29). Згідно виразу для швидкості зміни ступеня кальцинації, остаточно маємо (30).

Якщо в перетині твердої фази точки r у момент τ ступінь кальцинації дорівнює $x_{r,\tau} < 1$, то результуючий коефіцієнт радіальної теплопро-

відності твердої фази у радіальному напрямку буде дорівнювати $\lambda_{r,\tau} = \lambda_{CaCO_3}(t_{r,\tau})$:

$$\lambda_{r,\tau} = \lambda_{CaCO_3}(t_{r,\tau}) (1-x_{r,\tau}) + \lambda_{CaO}(t_{r,\tau}) x_{r,\tau} \quad (31)$$

Звідси впливає рівняння (32).

При $x_{r,\tau} = 1$ маємо:

$$\lambda_{r,\tau} = \bar{\lambda}_{CaCO_3}(t_{r,\tau}); \quad \partial \lambda_{r,\tau} / \partial r = [d \bar{\lambda}_{CaO}(t_{r,\tau}) / dt] (\partial t_{r,\tau} / \partial \tau). \quad (33)$$

Густина потоку тепла, яке в одиницю часу надходить до частинки із зовнішнього потоку через поверхню твердої фази $4 \pi (R^0)^2 (1-\varepsilon_S)$, дорівнює

$$q_{in}(\tau) = \alpha_t^{ext} (\theta_g - t_{R^0,\tau}). \quad (34)$$

У центрі частинки ($r = 0$):

$$\partial t_{0,\tau} / \partial r = 0. \quad (35)$$

У початковий момент ($\tau = 0$):

$$x_{r,0} = 0; t_{r,0} = t^0. \quad (36)$$

Рівняння матеріального та енергетичного балансу для газової фази частинки

Матеріальний баланс

У момент часу τ лінійна густина CO_2 в точці r по радіусу дорівнює

$$m_{\text{CO}_2}(r, \tau) = 4 \pi r^2 \varepsilon_{r, \tau} \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau), \quad (37)$$

де

$$\rho_{\text{CO}_2}(r, \tau) = (\rho_{\text{CO}_2}(r, \tau) M_{\text{CO}_2}) / [R_g (\theta_{r, \tau} + 273,15)]. \quad (38)$$

Зміна кількості CO_2 за інтервал часу $\Delta\tau$ у газовій фазі шару товщиною Δr довкола сфери радіуса r дорівнює

$$\Delta m_{\text{CO}_2} = [m_{\text{CO}_2}(r, \tau + \Delta\tau) - m_{\text{CO}_2}(r, \tau)] \Delta r. \quad (39)$$

Ця зміна відбувається внаслідок: — процесу дифузії CO_2 вздовж радіальних пор

$$\Delta_1 m_{\text{CO}_2} = -4 \pi r^2 \varepsilon_S D_{r, \tau} [\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau) / \partial r] \Delta\tau + 4 \pi r (r + \Delta r)^2 \varepsilon_S D_{r+\Delta r, \tau} [\partial \rho_{\text{CO}_2}(r + \Delta r, \tau) / \partial r] \Delta\tau; \quad (40)$$

— надходження CO_2 у результаті процесу кальцинації

$$\Delta_2 m_{\text{CO}_2} = g_{\text{CO}_2}(r, \tau) \Delta r \Delta\tau. \quad (41)$$

В силу умови матеріального балансу

$$\Delta m_{\text{CO}_2} = \Delta_1 m_{\text{CO}_2} + \Delta_2 m_{\text{CO}_2} \quad (42)$$

після граничного переходу при $\Delta r \rightarrow 0$, $\Delta\tau \rightarrow 0$ маємо

$$\frac{\partial m_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial \tau} = 4 \pi \varepsilon_S \frac{\partial}{\partial r} [r^2 D_{r, \tau} \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial r}] + g_{\text{CO}_2}(r, \tau), \quad (43)$$

або, враховуючи вирази для $m_{\text{CO}_2}(r, \tau)$, $g_{\text{CO}_2}(r, \tau)$, $\partial x_{r, \tau} / \partial \tau$, маємо

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial \tau} = & \frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_0^0} D_{r, \tau} \frac{\partial^2 \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_0^0} \left(\frac{2 D_{r, \tau}}{r} + \right. \\ & \left. + \frac{\partial D_{r, \tau}}{\partial r} \right) \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial r} + \frac{1 - \varepsilon_S}{\varepsilon_0^0} \rho_{\text{CaCO}_3} \gamma_{\text{CO}_2} \times \\ & \times \tilde{k}_{\text{CaCO}_3}(t_{r, \tau}, \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)) S_{\text{CaCO}_3}^S (1 - x_{r, \tau}). \end{aligned} \quad (44)$$

Початкові та граничні умови для процесу дифузії CO_2 мають такий вигляд:

$$\rho_{\text{CO}_2}(r, 0) = \rho_{\text{CO}_2}^e(t^0), \quad 0 \leq r \leq R^0; \quad (45)$$

$$\partial \rho_{\text{CO}_2}(0, \tau) / \partial r = 0; \quad (46)$$

$$\rho_{\text{CO}_2}(R^0, \tau) = \rho_{\text{CO}_2}^{\text{ext}}(\tau). \quad (47)$$

З урахуванням того, що поточні значення $\rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)$ та $\rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)$ у довільній точці пов'язані рівнянням стану

$$\rho_{\text{CO}_2}(r, \tau) = [\rho_{\text{CO}_2}(r, \tau) R_g \times (\theta_{r, \tau} + 273,15)] / M_{\text{CO}_2}, \quad (48)$$

то початкова умова та гранична умова для $\rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)$ у термінах густини мають вигляд

$$\rho_{\text{CO}_2}(r, 0) = \rho_{\text{CO}_2}^e(t^0) M_{\text{CO}_2} / R_g (t^0 + 273,15), \quad 0 \leq r \leq R^0; \quad (49)$$

$$\rho_{\text{CO}_2}(R^0, \tau) = \rho_{\text{CO}_2}^{\text{ext}}(\tau) \times M_{\text{CO}_2} / R_g (\theta_g + 273,15). \quad (50)$$

Густина потоку CO_2 , що покидає частинку, дорівнює, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$:

$$g_{\text{CO}_2}^{\text{out}} = -D_{R^0, \tau} [\partial \rho_{\text{CO}_2}(R^0, \tau) / \partial r]. \quad (51)$$

Енергетичний баланс

За інтервал часу $\Delta\tau$ у газовій фазі шару, що розглядається, зміна кількості теплоти дорівнює

$$\Delta Q_{\text{CO}_2} = [m_{\text{CO}_2}(r, \tau + \Delta\tau) I_{\text{CO}_2}(\theta_{r, \tau + \Delta\tau}) - m_{\text{CO}_2}(r, \tau) I_{\text{CO}_2}(\theta_{r, \tau})] \Delta r. \quad (52)$$

Це відбувається за рахунок переносу тепла внаслідок процесу дифузії CO_2 вздовж радіальних пор:

$$\begin{aligned} \Delta_1 Q_{\text{CO}_2} = & -4 \pi r^2 \varepsilon_S D_{r, \tau} [\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau) / \partial r] \times \\ & \times I_{\text{CO}_2}(\theta_{r, \tau}) \Delta\tau + 4 \pi r (r + \Delta r)^2 \varepsilon_S \times \\ & \times D_{r+\Delta r, \tau} [\partial \rho_{\text{CO}_2}(r + \Delta r, \tau) / \partial r] I_{\text{CO}_2}(\theta_{r, \tau + \Delta\tau}) \Delta\tau. \end{aligned} \quad (53)$$

Надходження тепла разом з CO_2 , отриманого у результаті процесу кальцинації:

$$\Delta_2 Q_{\text{CO}_2} = g_{\text{CO}_2}(r, \tau) I_{\text{CO}_2}(\theta_{r, \tau}) \Delta r \Delta\tau, \quad (54)$$

та у результаті конвективного обміну з твердою фазою:

$$\begin{aligned} \Delta_3 Q_{\text{CO}_2} = & 4 \pi r^2 (1 - \varepsilon_0^0) \rho_{\text{CaCO}_3} (1 - x_{r, \tau}) \times \\ & \times S_{\text{CaCO}_3}^S \alpha_t (t_{r, \tau} - \theta_{r, \tau}). \end{aligned} \quad (55)$$

В силу умови енергетичного балансу

$$\Delta Q_{\text{CO}_2} = \Delta_1 Q_{\text{CO}_2} + \Delta_2 Q_{\text{CO}_2} + \Delta_3 Q_{\text{CO}_2} \quad (56)$$

після граничного переходу при $\Delta r \rightarrow 0$, $\Delta\tau \rightarrow 0$ маємо:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} [m_{\text{CO}_2}(r, \tau) \cdot I_{\text{CO}_2}(\theta_{r, \tau})] = 4\pi \cdot \varepsilon_S \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \cdot D_{r, \tau} \cdot \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial r} \cdot I_{\text{CO}_2}(\theta_{r, \tau}) \right] + g_{\text{CO}_2}(r, \tau) \cdot I_{\text{CO}_2}(\theta_{r, \tau}) + 4\pi \cdot r^2 \cdot (1 - \varepsilon^0) \cdot \rho_{\text{CaCO}_3} \cdot (1 - x_{r, \tau}) \cdot S_{\text{CaCO}_3}^S \cdot \alpha_t \cdot (t_{r, \tau} - \theta_{r, \tau}); \quad (57)$$

$$m_{\text{CO}_2}(r, \tau) \cdot c_{\text{CO}_2}^p(\theta_{r, \tau}) \cdot \frac{\partial \theta_{r, \tau}}{\partial \tau} + \left\{ 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_S \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \cdot D_{r, \tau} \cdot \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial r} \right] + g_{\text{CO}_2}(r, \tau) \right\} \cdot I_{\text{CO}_2}(\theta_{r, \tau}) = 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_S \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \cdot D_{r, \tau} \cdot \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial r} \right] \cdot I_{\text{CO}_2}(\theta_{r, \tau}) + r^2 \cdot D_{r, \tau} \cdot \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial r} \cdot c_{\text{CO}_2}^p(\theta_{r, \tau}) \cdot \frac{\partial \theta_{r, \tau}}{\partial \tau} \right\} + \quad (58)$$

$$+ g_{\text{CO}_2}(r, \tau) \cdot I_{\text{CO}_2}(\theta_{r, \tau}) + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (1 - \varepsilon^0) \cdot \rho_{\text{CaCO}_3} \cdot (1 - x_{r, \tau}) \cdot S_{\text{CaCO}_3}^S \cdot \alpha_t \cdot (t_{r, \tau} - \theta_{r, \tau}); \quad \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau) \cdot c_{\text{CO}_2}^p(\theta_{r, \tau}) \cdot \frac{\partial \theta_{r, \tau}}{\partial \tau} - \frac{\varepsilon_S}{\varepsilon^0} \cdot D_{r, \tau} \cdot \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial r} \cdot c_{\text{CO}_2}^p(\theta_{r, \tau}) \cdot \frac{\partial \theta_{r, \tau}}{\partial r} = \quad (59)$$

$$= \frac{1 - \varepsilon^0}{\varepsilon^0} \cdot \rho_{\text{CaCO}_3} \cdot (1 - x_{r, \tau}) \cdot S_{\text{CaCO}_3}^S \cdot \alpha_t \cdot (t_{r, \tau} - \theta_{r, \tau}); \quad (1 - x_{r, \tau}) \cdot S_{\text{CaCO}_3}^S \cdot \alpha_t \cdot (\theta_{r, \tau} - t_{r, \tau}) = \frac{\varepsilon^0 \cdot c_{\text{CO}_2}^p(t_{r, \tau})}{(1 - \varepsilon^0) \cdot \rho_{\text{CaCO}_3}} \cdot \left[\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon^0} \cdot D_{r, \tau} \cdot \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial r} \cdot \frac{\partial t_{r, \tau}}{\partial r} - \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau) \cdot \frac{\partial t_{r, \tau}}{\partial \tau} \right]; \quad (60)$$

$$\left(1 + \frac{\varepsilon^0 \cdot c_{\text{CO}_2}^p(t_{r, \tau}) \cdot \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{(1 - \varepsilon^0) \cdot c_{r, \tau}^p \cdot \rho_{\text{CaCO}_3}} \right) \cdot \frac{\partial t_{r, \tau}}{\partial \tau} = \frac{(1 - \varepsilon_S) \cdot \lambda_{r, \tau}}{(1 - \varepsilon^0) \cdot \rho_{\text{CaCO}_3} \cdot c_{r, \tau}^p} \cdot \frac{\partial^2 t_{r, \tau}}{\partial r^2} + \left[\frac{(1 - \varepsilon_S)}{(1 - \varepsilon^0) \cdot \rho_{\text{CaCO}_3} \cdot c_{r, \tau}^p} \cdot \left(\frac{2}{r} \cdot \lambda(r, \tau) + \frac{\partial \lambda(r, \tau)}{\partial r} \right) - \frac{\varepsilon_S \cdot c_{\text{CO}_2}^p(t_{r, \tau}) \cdot D_{r, \tau}}{(1 - \varepsilon^0) \cdot c_{r, \tau}^p \cdot \rho_{\text{CaCO}_3}} \cdot \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial r} \right] \cdot \frac{\partial t_{r, \tau}}{\partial r} + \quad (61)$$

$$\frac{1}{c_{r, \tau}^p} \cdot \left\{ \Delta Q^0 + [c_{\text{CaCO}_3}^p(0,5 \cdot t_{r, \tau}) - \gamma_{\text{CaO}} \cdot c_{\text{CaO}}^p(0,5 \cdot t_{r, \tau}) - \gamma_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{CO}_2}^p(0,5 \cdot t_{r, \tau})] \cdot t_{r, \tau} \right\} \times \tilde{k}_{\text{CaCO}_3}(t_{r, \tau}, p_{\text{CO}_2}(r, \tau)) \cdot S_{\text{CaCO}_3}^S \cdot (1 - x_{r, \tau}) \cdot$$

$$\partial x_{r, \tau} / \partial \tau = \bar{k}_{\text{CaCO}_3}(t_{r, \tau}, p_{\text{CO}_2}(r, \tau)) + S_{\text{CaCO}_3}^S (1 - x_{r, \tau}); \quad x_{r, 0} = 0; \quad 0 \leq r \leq R^0; \quad (62)$$

$$\left(1 + \frac{\varepsilon^0 \cdot c_{\text{CO}_2}^p(t_{r, \tau}) \cdot \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{(1 - \varepsilon^0) \cdot c_{r, \tau}^p \cdot \rho_{\text{CaCO}_3}} \right) \cdot \frac{\partial t_{r, \tau}}{\partial \tau} = \frac{(1 - \varepsilon_S) \cdot \lambda_{r, \tau}}{(1 - \varepsilon^0) \cdot \rho_{\text{CaCO}_3} \cdot c_{r, \tau}^p} \cdot \frac{\partial^2 t_{r, \tau}}{\partial r^2} + \left[\frac{(1 - \varepsilon_S)}{(1 - \varepsilon^0) \cdot \rho_{\text{CaCO}_3} \cdot c_{r, \tau}^p} \cdot \left(\frac{2}{r} \cdot \lambda(r, \tau) + \frac{\partial \lambda(r, \tau)}{\partial r} \right) - \frac{\varepsilon_S \cdot c_{\text{CO}_2}^p(t_{r, \tau}) \cdot D_{r, \tau}}{(1 - \varepsilon^0) \cdot c_{r, \tau}^p \cdot \rho_{\text{CaCO}_3}} \cdot \frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}(r, \tau)}{\partial r} \right] \cdot \frac{\partial t_{r, \tau}}{\partial r} + \quad (63)$$

$$+ \frac{1}{c_{r, \tau}^p} \cdot \left\{ \Delta Q^0 + [c_{\text{CaCO}_3}^p(0,5 \cdot t_{r, \tau}) - \gamma_{\text{CaO}} \cdot c_{\text{CaO}}^p(0,5 \cdot t_{r, \tau}) - \gamma_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{CO}_2}^p(0,5 \cdot t_{r, \tau})] \cdot t_{r, \tau} \right\} \times \tilde{k}_{\text{CaCO}_3}(t_{r, \tau}, p_{\text{CO}_2}(r, \tau)) \cdot S_{\text{CaCO}_3}^S \cdot (1 - x_{r, \tau});$$

Після диференціювання у лівій та правій частині та з урахуванням матеріального балансу

маємо (58) або після скорочення подібних членів та з урахуванням виразу $m_{\text{CO}_2}(r, \tau)$ маємо

(59). Оскільки $S_{CaCO_3}^S \alpha_t \gg 1$, то різниця $(t_{r,\tau} - \theta_{r,\tau})$ є дуже малою за модулем, тому в лівій частині співвідношення можна покласти $\theta_{r,\tau} = t_{r,\tau}$ (формула (60)).

Після підстановки отриманого виразу в рівняння для швидкості зміни температури твердої фази, яка приймається спільною для обох фаз, отримуємо рівняння (61).

Таким чином, маємо наступну результуючу систему рівнянь, що описує процес кальцинації відповідно до сукупності початкових припущень та припущень, зроблених у процесі безпосереднього виведення цих рівнянь:

– **для твердої фази частинки** (див. рівняння (62)–(66)):

$$\tau_{r,0} = t^0; \quad (64)$$

$$\partial t_{0,\tau} / \partial r = 0; \quad (65)$$

$$q_{in} = a_t^{ext} (\theta_g - t_{R0,\tau}); \quad (66)$$

– **для газової фази частинки** (див. рівняння (67)–(70)):

$$\rho_{CO_2}(r,0) = \frac{p_{CO_2}^e(t^0) \cdot M_{CO_2}}{R_g \cdot (t^0 + 273,15)}, \quad 0 \leq r \leq R^0, \quad (68)$$

$$\partial \rho_{CO_2}(0,\tau) / \partial r = 0; \quad (69)$$

$$\rho_{CO_2}(R^0,\tau) = \frac{p_{CO_2}^{ext}(\tau) \cdot M_{CO_2}}{R_g \cdot (\theta_g + 273,15)} \quad (70)$$

$$\theta_{r,\tau} = t_{r,\tau}. \quad (71)$$

$$\frac{\partial \rho_{CO_2}(r,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon^0} \cdot D_{r,\tau} \cdot \frac{\partial^2 \rho_{CO_2}(r,\tau)}{\partial r^2} + \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon^0} \cdot \left(\frac{2 \cdot D_{r,\tau}}{r} + \frac{\partial D_{r,\tau}}{\partial r} \right) \cdot \frac{\partial \rho_{CO_2}(r,\tau)}{\partial r} + \quad (67)$$

$$+ \frac{(1-\varepsilon^0)}{\varepsilon^0} \cdot \rho_{CaCO_3} \cdot \gamma_{CO_2} \cdot \tilde{k}_{CaCO_3}(t_{r,\tau}, p_{CO_2}(r,\tau)) \cdot S_{CaCO_3}^S \cdot (1-x_{r,\tau})$$

$$q_{full}(r,\tau) = m_{CaCO_3}(r,\tau) \cdot \hat{I}_{CaCO_3}(t_{r,\tau}) + m_{CaO}(r,\tau) \cdot \hat{I}_{CaO}(t_{r,\tau}) + m_{CO_2}(r,\tau) \cdot \hat{I}_{CO_2}(t_{r,\tau}) = \quad (72)$$

$$= 4\pi \cdot r^2 \cdot (1-\varepsilon^0) \cdot \rho_{CaCO_3} \cdot [(1-x_{r,\tau}) \cdot \hat{I}_{CaCO_3}(t_{r,\tau}) + x_{r,\tau} \cdot \gamma_{CaO} \cdot \hat{I}_{CaO}(t_{r,\tau})] +$$

$$+ 4\pi \cdot r^2 \cdot \varepsilon^0 \cdot \rho_{CO_2} \cdot \hat{I}_{CO_2}(t_{r,\tau});$$

$$Q_{full}(\tau) = 4\pi \cdot \int_0^{R^0} \{ (1-\varepsilon^0) \cdot \rho_{CaCO_3} \cdot [(1-x_{r,\tau}) \cdot \hat{I}_{CaCO_3}(t_{r,\tau}) + x_{r,\tau} \cdot \gamma_{CaO} \cdot \hat{I}_{CaO}(t_{r,\tau})] + \quad (73)$$

$$+ \varepsilon^0 \cdot \rho_{CO_2} \cdot \hat{I}_{CO_2}(t_{r,\tau}) \} \cdot r^2 \cdot dr;$$

$$\frac{dQ_{full}(\tau)}{d\tau} = 4\pi (R^0)^2 \cdot [(1-\varepsilon_s) \cdot q_{in}(\tau) - \varepsilon_s \cdot g_{CO_2}^{out} \cdot \hat{I}_{CO_2}(t_{R^0,\tau})]; \quad (74)$$

Наведені рівняння мають бути доповнені додатковими рівняннями, які відображають загальний енергетичний та матеріальний баланс для частинки в цілому в будь-який момент часу.

Загальний енергетичний баланс

Лінійна густина повної енергії частинки $q_{full}(r,\tau)$ у точці радіусу r у момент τ дорівнює, кДж/м (див. формулу (72)).

Відповідно, повна енергія частинки в момент τ дорівнює (див. формулу (73)).

Швидкість зміни повної енергії частинки має відповідати швидкості надходження енергії в результаті теплообміну частинки із зовнішнім газовим потоком та втратою частини тепла з CO_2 , що покидає частинку.

Таким чином, маємо рівняння (74) або з урахуванням виразів для складових цього співвідношення маємо рівняння загального енергетичного балансу, яке має бути враховане при подальшому виборі методу рішення наведеної системи рівнянь (див. формулу (75)). Аналогічно, рівняння загального матеріального балансу має такий вигляд згідно формули (76).

Наведені балансові співвідношення, що відображають взаємодію частинки із зовнішнім потоком, принципово дозволяють при подальшому числовому рішенні підсумкової системи рівнянь забезпечити виконання умов матеріального та енергетичного балансу з точністю, що залежить вже лише від самого числового методу та обраних параметрів цього методу. Зокрема, як правило, від кроків інтегрування

$$\frac{d}{dt} R^0 \int_0^1 [(1-x_{r,\tau}) \cdot \hat{I}_{CaCO_3}(t_{r,\tau}) + x_{r,\tau} \cdot \gamma_{CaO} \cdot \hat{I}_{CaO}(t_{r,\tau}) + \frac{\varepsilon^0}{1-\varepsilon^0} \cdot \frac{\rho_{CO_2}(r,\tau)}{\rho_{CaCO_3}} \cdot \hat{I}_{CO_2}(t_{r,\tau})] \cdot r^2 \cdot dr =$$

$$= (R^0)^2 \cdot \left[\frac{1-\varepsilon_s}{1-\varepsilon^0} \cdot \frac{\alpha_i^{ext}}{\rho_{CaCO_3}} \cdot (\theta_g - t_{R^0,\tau}) + \frac{\varepsilon_s}{1-\varepsilon^0} \cdot \frac{D_{R^8,\tau}}{\rho_{CaCO_3}} \cdot \frac{\partial \rho_{CO_2}}{\partial r} \cdot \hat{I}_{CO_2}(t_{R^0,\tau}) \right]; \quad (75)$$

$$\frac{d}{dt} R^0 \int_0^1 [(1-x_{r,\tau}) + x_{r,\tau} \cdot \gamma_{CaO} + \frac{\varepsilon^0}{1-\varepsilon^0} \cdot \frac{\rho_{CO_2}(r,\tau)}{\rho_{CaCO_3}}] \cdot r^2 \cdot dr = (R^0)^2 \cdot \frac{\varepsilon_s}{1-\varepsilon^0} \cdot \frac{D_{R^8,\tau}}{\rho_{CaCO_3}} \cdot \frac{\partial \rho_{CO_2}}{\partial r}. \quad (76)$$

по просторовій Δr та часовій Δt незалежної змінної.

Ця обставина є важливою для подальшого вивчення процесів кальцинації, коли в конкретному апараті параметри зовнішнього потоку (температура, концентрація CO_2) будуть залежати від процесів, що відбуваються в частинці.

Дослідження сукупності питань, пов'язаних з інтегруванням отриманої системи рівнянь за умови забезпечення загальних матеріальних та енергетичних балансів, є предметом наступної статті — складової циклу робіт, присвяченої вивченню та моделюванню процесів кальцинації.

Список літератури

1. Вольчин І.А., Дунаєвська Н.І., Гапонич Л.С. та ін. Перспективи впровадження чистих вугільних технологій в енергетику України. — Київ : ГНОЗІС, 2013. — 308 с.
2. Borgward H.R. Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles // *AIChE Journal*. — 1985. — Vol. 31, № 1. — P. 103–111.
3. Geoffrey D. Silcox, John C. Kramlich, David W. Pershing. A mathematical model for the flash calcination of dispersed $CaCO_3$ and $Ca(OH)_2$ particles // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 1989. — Vol. 28. — P. 155–160.
4. Corey R. Milne, Geoffrey D. Silcon, David W. Pershing, David A. Kirchgessner. Calcination and sintering models for application to high-temperature, short-time sulfation of calcium-based sorbents // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 1990. — Vol. 29. — P. 139–149.
5. Hrvoje Mikulcic, Eberhard von Berg. Numerical modeling of calcination reaction mechanism for cement production // *Chem. Eng. Sci.* — 2012. — Vol. 69. — P. 607–615.
6. Due Hai Do, Eckehard Specht. Determination of reaction coefficient, thermal conductivity and pore diffusivity in decomposition of limestone of different origin // *Proceeding of the World Congress on Engineering and Computer Science*. — 2011. — Vol. 11.
7. Naiyi Hu, Alan W. Scaroni. Calcination of pulverized limestone particles under furnace injection condition // *Fuel*. — 1996. — Vol. 75, № 2. — P. 177–186.

Надійшла до редакції 20.12.16

Колесник В.В.¹, канд. техн. наук, **Орлик В.Н.²**, канд. техн. наук,
Хвастухин Ю.И.², докт. техн. наук, проф., **Костогрыз К.П.²**,
 канд. техн. наук, **Жайворонок В.А.²**

¹ *Киевская государственная академия водного транспорта, Киев*

ул. Кирилловская, 9, 04071 Киев, Украина, e-mail: kolesnyk@email.ua

² *Институт газа НАН Украины, Киев*

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: orlykvol@gmail.com

Кальцинация мелкодисперсного известняка в кипящем слое инертного зернистого материала. 1. Математическое описание процесса кальцинации частички известняка

Приведено подробное математическое описание эндотермического процесса обжига частички известняка при прохождении высокотемпературной зоны кипящего слоя разогретых инертных частиц. При построении математической модели термохимического превращения частичек известняка приняты следующие основные допущения: крупнодисперсные частицы инертного материала находятся в режиме идеального перемешивания, выполняя роль термостата; частицы известняка в струе высокотемпературного псевдоожижающего агента проходят сквозь кипящий слой инертных

частиц в режиме идеального вытеснения; частицы оксида кальция, образованные в результате термохимической обработки, сохраняют начальный объем частицы известняка с соответствующим изменением текущей объемной пористости частицы; давление и плотность диоксида углерода, образовавшегося в процессе кальцинации на поверхности непрореагировавшего CaCO_3 и которые определяют скорость реакции кальцинации, равняются значениям этих параметров в текущей по радиусу точке газового потока CO_2 , который эвакуируется с частицы по радиальным порам; нагревание частицы обеспечивается только благодаря теплопроводности твердой фазы и интенсивности теплообмена «частица — кипящий слой». *Библ. 7.*

Ключевые слова: известняк, оксид кальция, псевдооживленный слой, математическая модель.

Kolesnyk V.V.¹, Candidate of Technical Sciences, **Orlyk V.M.²**, Candidate of Technical Sciences, **Khvastukhin Yu.I.²**, Doctor of Technical Sciences, **Kostohryz K.P.²**, Candidate of Technical Sciences, **Zhaivoronok V.A.²**

¹ *The Kiev State Maritime Academy, Kiev*

9, Kyrylivska Str., 04071 Kiev, Ukraine, e-mail: kolesnyk@email.ua

² *The Gas Institute of National Academy of Sciences Ukraine, Kiev*

39, Degtyarivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: orlykvol@gmail.com

Calcination of Small-Grained Limestone in Fluidized Bed of Inert Granular Material. Part 1. Mathematical Description of Limestone Particle Calcinations Process

A detailed mathematical description of the endothermic process calcination of limestone particles is presented while they are passing high temperature zone of fluidized bed inert particles. When constructing a mathematical model of thermochemical conversion of limestone particles, are made the following key assumptions: large-grained inert particles are in the mode ideal mixing, they are acting as a thermostat, and limestone particles are removed from the fluidization bed with the heating gas in the mode piston flow; calcium oxide particles formed as a result of thermochemical processing, retain the original amount of limestone particles with a corresponding change in the current volumetric particle porosity; pressure and density of the carbon dioxide produced in the calcination process on the surface of unreacted CaCO_3 and which are determining the reaction rate of calcination are equal to the value of these parameters in the radial pores of particles; particle heating is provided only due to the thermal conductivity of the solid phase and by intensity of heat exchange «limestone particles — inert particles of fluidized bed». *Bibl. 7.*

Key words: limestone, calcium carbonate, fluidized bed, mathematical model.

References

1. Vol'chin I.A., Dunaevs'ka N.I., Gaponich L.S., Chernyavs'kij M.V., Topal O.I., Zasyad'ko Ya.I., Perspektivy vprovadzheniya chystyh vugil'nyh tekhnologij v energetyku Ukrainu, Kiev: GNOZIS, 2013, 308 p. (Ukr.)
2. Borgward H.R. Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles, *AIChE Journal*, 1985, 31 (1), pp. 103–111.
3. Geoffrey D. Silcox, John C. Kramlich, David W. Pershing. A mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO_3 and Ca(OH)_2 particles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28, pp. 155–160.
4. Corey R. Milne, Geoffrey D. Silcon, David W. Pershing, David A. Kirchgessner, Calcination and sintering models for application to high-temperature, short-time sulfation of calcium-based sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29, pp. 139–149.
5. Hrvoje Mikulcic, Eberhard von Berg. Numerical modeling of calcination reaction mechanism for cement production, *Chem. Eng. Sci.*, 2012, 69, pp. 607–615.
6. Due Hai Do, Eckehard Specht, Determination of reaction coefficient, thermal conductivity and pore diffusivity in decomposition of limestone of different origin, *Proceeding of the World Congress on Engineering and Computer Science*, 2011, 11.
7. Naiyi Hu, Alan W. Scaroni, Calcination of pulverized limestone particles under furnace injection condition, *Fuel*, 1996, 75 (2), pp. 177–186.

Received December 20, 2016