



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

VÝVOJ MODELU KALCINACE PRO ANSYS FLUENT

CALCINATION MODEL DEVELOPEMENT FOR ANSYS FLUENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Milan Anderle

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Vondál, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav procesního inženýrství
Student: **Bc. Milan Anderle**
Studijní program: Strojní inženýrství
Studijní obor: Procesní inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Vondál, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vývoj modelu kalcinace pro ANSYS Fluent

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Výroba cementu je zodpovědná za produkci cca 5 % světových CO₂ emisí. Jakékoliv zlepšení v procesu výroby cementu má velký potenciál pro snižování energetické náročnosti a snižování emisí produkovaných při výrobě cementu. Pro návrh nových vylepšení se standardně využívají CFD simulace pro které je však potřeba vyzkoušet a ověřit funkčnost modelu pro proces kalcinace v kalcinačním kanálu.

Cíle diplomové práce:

- vytvoření modelu dekarbonizace vápence při výrobě cementu použitelného pro výpočet proudění v programu Fluent,
- získání přehledu o existujících modelech,
- tvorba vybraného modelu a jeho implementace do programu ANSYS Fluent,
- ověření výsledku v CFD výpočtu.

Seznam literatury:

MIKULČIČ, Hrvoje, BERG Eberhard von, VUJANOVIC Milan, PRIESCHING Peter, PERKOVIC Luka, TASCHL Reinhard, a DUIC Neven. Numerical modelling of calcination reaction mechanism for cement production. Chemical Engineering Science 69 (1): 607–15. 2012. doi:10.1016/j.ces.2011.11.024.

MIKULČIČ, Hrvoje, BERG Eberhard von, VUJANOVIC Milan, PRIESCHING Peter, PERKOVIC Luka, TASCHL Reinhard, a DUIC Neven. Numerical Analysis of Cement Calciner Fuel Efficiency and Pollutant Emissions. Clean Technologies and Environmental Policy 15 (3): 489–99. 2013. doi:10.1007/s10098-013-0607-5.

MIKULČIČ, Hrvoje, VUJANOVIC Milan a DUIC Neven 2014. Improving the sustainability of cement production by using numerical simulation of limestone thermal degradation and pulverized coal combustion in a cement calciner. Journal of Cleaner Production. (2014) 1-10.
doi:10.1016/j.jclepro.2014.04.011.

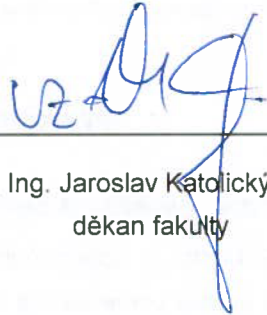
ANSYS, Release 17.2. 2015. „Help System, Users's Guide“. ANSYS, Inc.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17.

V Brně, dne 8. 12. 2016



prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katoický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Cieľom diplomovej práce bolo vytvoriť model dekarbonizácie vápenca, implementovať ho do CFD nástroja ANSYS Fluent a otestovať na modeli skutočného reaktoru. Žiadaný model vychádzal z predpokladov pre Shrinking Core Model (SCM). Dielčím cieľom práce bolo spísať rešerš z oblasti nekatalytickej premeny látok a rešerš najpoužívanejších matematických modelov pre kalcináciu. Bol použitý výpočet v CFD, vykonaná citlivostná analýza a parametrická štúdia vo Fluente. Za vstupné veličiny boli zvolené údaje o zložení prúdu plynu, teplote, tlaku a hmotnostnom prietoku častíc vápenca. Najprv bol použitý časticový model s názvom Multiple Surface Reactions (MSR), ktorý je štandardnou súčasťou Fluentu. Následne bola napísaná vlastná UDF v programovacom jazyku C, ktorá vychádzala z predpokladov SCM. Výsledky z CFD výpočtu boli porovnané s experimentálnymi hodnotami z dizertačnej práce. Bolo zistené, že MSR je dostatočne presný pre potreby výpočtu, ale zanedbáva vnútro časticovú difúziu CO₂ naprieč vrstvou CaO, ktorá pri kalcinácii vzniká za čelom reakcie. S použitím vytvorenej UDF je možné riešiť prúdenie s prebiehajúcou kalcináciou bez nutnosti poznania parametrov Arrheniovej rovnice. Vytvorená UDF zároveň berie do úvahy vplyv vnútro časticovej difúzie CO₂ na rýchlosť reakcie.

Kľúčové slová

Kalcinácia, dekarbonizácia vápenca, výpočtová dynamika prúdenia, CFD.

Abstract

The aim of the diploma thesis was creating a decarbonisation model of lime, implementation the model into CFD tool ANSYS Fluent and to test the decarbonisation model in a model of a real reactor. The required model was based on assumptions for a Shrinking Core Model (SCM). The main objective of this work was the non-catalytic conversion of substances and the search for the most used mathematical models for calcination. The CFD calculation, the sensitivity analysis and the Fluente parametric study were used. Data on the composition of gas flow, temperature, pressure and mass flow of limestone particles were selected for input variables. The particle model called Multiple Surface Reactions (MSR), which is a standard part of Fluent, was used at first. Subsequently, a UDF which was based on the SCM assumptions was written in the programming language C. The results of the CFD calculation were compared with the experimental values from the dissertation. It has been found that the MSR is sufficiently precise for calculation purposes but neglects the internal diffusion of CO₂ through the CaO layer which forms behind the reaction front during calcination. It was found that it is possible to solve the flow with ongoing calcination without the need to know the parameters of the Arrhenian equation if the UDF is used. The created UDF incorporates the influence of intraparticle CO₂ diffusion on the overall reaction rate.

Keywords

Calcination, decarbonation of lime, Computational Fluid Dynamics, CFD.

Bibliografická citácia

ANDERLE, M. *Vývoj modelu kalcinace pro ANSYS Fluent*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. XY s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Vondál, Ph.D..

Čestné prehlásenie

Prehlasujem, že som diplomovú prácu na tému „Vývoj modelu kalcinace pro ANSYS Fluent“ vypracoval samostatne a s použitím uvedenej literatúry a prameňov uvedených v zozname, ktorý je súčasťou tejto práce.

V Brne, dňa 06.10.2017

.....

Milan Anderle

Pod'akovanie

Moje pod'akovanie patrí vedúcemu diplomovej práce Ing. Jiřímu Vondálovi, Ph.D za cenné rady a pomoc počas vypracovávania tejto práce. Zároveň moja vďaka patrí i mojej rodine za ich podporu počas celého štúdia.

Obsah

1. Úvod	7
2. Súčasný stav poznania	8
2.1. Stechiometria kalcinácie	8
2.2. Energetická bilancia	8
2.3. Spustenie reakcie.....	9
2.4. Vznik produktov reakcie	11
2.5. Difúzia CO ₂	13
2.5.1. Difúzia CO ₂ z povrchu častice.....	14
2.5.2. Difúzia CO ₂ vrstvou CaO	15
2.6. Ostatné javy a ďalšie chemické reakcie	16
3. Modely častice pre nekatalytickú dekompozíciu	18
3.1. PCM - Progressive-Conversion Model	18
3.2. MSR - Multiple-Surface Reactions	19
3.3. SCM - Shrinking Core Model	20
3.4. SPM – Shrinking Particle Model	23
3.5. GM - Grain Model	24
4. Postup v praktickej časti	25
4.1. Voľba metódy	25
4.2. Postup pri vytvorení výpočtového modelu	25
4.2.1. Experimentálny reaktor IPFR	25
4.2.2. Sieť konečných objemov	26
4.2.3. Model materiálov	28
4.2.4. Nastavenie fyzikálnych modelov	30
4.2.5. Výber model reagujúcej častice	32
4.3. Vytvorenie UDF.....	32
5. Riešenie výpočtového modelu.....	33
5.1. Nastavenie numerického riešiča a metódy výpočtu	33
5.2. Voľba vstupných parametrov a okrajových podmienok	34
5.2.1. Vstupy pre analýzu senzibility výpočtu	34

5.2.2.	Vstupy pre parametrickú štúdiu	36
5.3.	Kritériá pre vyhodnotenie výpočtu.....	36
5.4.	Výstup z výpočtu.....	37
5.5.	Použité softvérové a hardvérové vybavenie.....	37
6.	Prezentácia výsledkov	38
6.1.	Analýza senzibility výpočtu	38
6.2.	Simulácia experimentov C1-C6	41
7.	Diskusia	44
8.	Záver	45
9.	Zoznam použitých zdrojov	46
10.	Zoznam použitých skratiek a symbolov	49

1. Úvod

Väčšina dnešnej svetovej produkcie cementu sa vykonáva v cementárenských rotačných peciach a len 64 % svetovej produkcie cementu pochádza z cementární, ktoré sú vybavené predkalcinačnou technológiou a pracujú s najmodernejšími prístupmi. [1]

Cementárenský priemysel je významným zdrojom skleníkových plynov a podiela sa 5 % na svetovej produkcii oxidu uhličitého, CO₂. Globálna politika smeruje k zníženiu celkovej svetovej produkcie emisií CO₂ a znížiť ju do roku 2050 na 50 % produkcie CO₂ z roku 1990 [1].

Simulačné CFD programy, akým je napr. ANSYS Fluent, ponúkajú možnosť simulovať prúdenie a premenu uhličitanu vápenatého na oxid vápenatý a oxid uhličitý, čo poskytuje cenný nástroj pre zvýšenie účinnosti pre každú cementárenskú jednotku osobitne.

2. Súčasný stav poznania

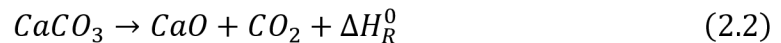
Táto kapitola predloženej diplomovej práce zhrňa teoretické poznatky a publikácie z oblasti výskumu kalcinácie.

2.1. Stechiometria kalcinácie

Chemickú reakciu, v ktorej reaktant je v pevnom skupenstve a produkty sú v pevnom a v plynnom skupenstve, nazývame dekompozícia [2].



Ako väčšina reakcií, kde vstupujúca zložka do reakcie je v pevnej fáze, je kalcinácia silno endotermická chemická reakcia, ktorej vstupnou surovinou je uhličitan vápenatý, CaCO_3 a výstupným produktom sú oxid vápenatý, CaO a oxid uhličitý, CO_2 . Kalcináciu je možné popísať stechiometrickou rovnicou (2.2),



kde ΔH_R^0 vyjadruje zmenu reakčnej entalpie (rov. 2.3) podľa Hessovho zákona [3]. Teplo, ktoré je potrebné dodať endotermickej reakcii sa rovná sume zlučovacích entalpií reaktantov a produktov (viď rov. 2.4 a tab. 2.1).

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{\text{CaO}}^0 + \Delta H_{\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{CaCO}_3}^0 \quad (2.3)$$

$$\Delta H_R^0 = -634,92 - 393,51 + 1206,9 = 178,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.4)$$

Tab. 2.1 Zlučovacie entalpie CaCO_3 , CaO a CO_2

Zložka	ΔH_f^0 [kJ·mol ⁻¹]
CaCO ₃	-1206,9
CaO	-634,92
CO ₂	-393,51

Pre dekompozíciu CaCO_3 je nutné dodať energiu približne o veľkosti $178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.2. Energetická bilancia

Teplo je častici dodávané spalinami v kalcinačnom kanále, resp. v kalcinátore alebo v sekundárnej spaľovacej komore. Spaliny sú produktom spaľovania paliva v rotačnej peci. Obsah spalinovej zmesi sú prevažne N_2 , CO_2 , prebytočný spaľovací kyslík O_2 , H_2O v plynnnej forme, rôzne nečistoty a inertné prvky. Energetickú bilanciu častice vyjadruje rovnica 2.5,

$$m_p c_{p,p} \frac{\partial T_p}{\partial t} = \sum_i \dot{Q}_i = \dot{Q}_{konv} + \dot{Q}_{rad} + \dot{Q}_{kondu} + \dot{Q}_V + \dot{Q}_R \quad (2.5)$$

kde m_p je hmotnosť častice [kg] meniaci sa v čase, $c_{p,p}$ je merná tepelná kapacita častice [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] závislá na teplote, T_p je teplota častice [K] závislá na teplote a \dot{Q}_i je výsledný tepelný prietok [W] ako súčet jednotlivých tepelných výkonov (zľava: pre konvekciu, radiáciu, kondukciu, vyparovanie a reakciu).

Povrch častice sa zohrieva konvekciou, resp. sálaním a vo všeobecnosti je možné popísať rýchlosť prenosu tepla popísať podľa Newtonovho ochladzovacieho zákona (rov. 2.6), resp. Stephan-Boltzmannovho zákona (rov. 2.7),

$$\dot{Q}_{konv} = \pi d_p^2 \alpha_p (T_p - T_\infty) \quad (2.6)$$

kde α_p je koeficient prestupu tepla [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$], ktorý je závislý na teplote T , d_p je priemer častice [m], T_p je teplota častice [K] meniac sa v čase t , T_∞ je teplota okolia [K],

$$\dot{Q}_{rad} = \sigma \varepsilon_p T^4 \quad (2.7)$$

kde \dot{Q}_{rad} je množstvo preneseného radiačného tepla [W], σ je Stephan-Boltzmannova konštanta [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$], ε_p je emisivita povrchu častice [-] a T_p je teplota častice [K].

Častica sa prehrieva od povrchu do jadra kondukciou a je možné ju vyjadriť všeobecnou rovnicou kondukcie (rov. 2.8),

$$\dot{Q}_{kond} = -k \cdot R \cdot grad(T) \quad (2.8)$$

kde k je koeficient prestupu tepla vedením [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], $grad(T)$ je teplotný gradient [K] a R je polomer častice [m].

Teplotný výkon, ktorý je potrebný na odparenie vlhkosti z častice udáva rovnica 2.9,

$$\dot{Q}_V = \dot{m}_{evap} \Delta h_{evap} \quad (2.9)$$

kde \dot{m}_{evap} je hmotnostný tok odparovanej vody [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$] a Δh_{evap} je merná entalpia odparovania [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$].

Teplotný výkon, ktorý je potrebný na kompletnú dekompozíciu CaCO_3 , je daný rov. 2.10,

$$\dot{Q}_R = \frac{\Delta H_R}{\tau} \quad (2.10)$$

kde ΔH_R je absolútna zmena reakčnej entalpie, ktorá je súčtom zlučovacích entalpií CaCO_3 , CaO a CO_2 (rov. 2.3 a 2.4) a τ je čas potrebný na úplnú premenu CaCO_3 v častici.

2.3. Spustenie reakcie

Pre spustenie kalcinácie je potrebné, aby sa povrch častice zahrial na požadovanú teplotu a dosiahol tak rovnovážnu teplotu pre dekompozíciu CaCO_3 na CaO a CO_2 . Odborná literatúra uvádza, že pre vápenec je to v rozmedzí 800-850 °C (1073-1123 K) [4]. Rovnovážna konštanta kalcinácie pri normálnych podmienkach je na strane produktov a preto k reakcii dochádza až po dosiahnutí žiadanej teploty rovnovážneho stavu [5].

Ak je jeden z produktov reakcie v plynnom skupenstve, v prípade dekompozície vápenca je to CO_2 , parciálny tlak tohto plynu priamo ovplyvňuje rovnovážnu konštantu reakcie. Rovnovážnu konštantu kalcinácie je možné vyjadriť rovnicou 2.11 podľa van't Hoffovho zákona [3],

$$K_{ep}(T) = \exp \left[\frac{\Delta h_R(T_g) - T_g \Delta s_R}{RT_g} \right] \quad (2.11)$$

kde Δh_R je , Δs_R je , R je univerzálna plynová konštanta a T_g je teplota plynu [T].

Použitím Stavovej rovnice ideálneho plynu je možné určiť koncentráciu CO_2 v rovnovážnom stave reakcie (rov. 2.12)

$$c_{\text{CO}_2}^{eq} = \frac{p_{\text{CO}_2}^{eq}}{RT_g} \exp \left[\frac{\Delta h_R(T_g)}{RT_g} - \frac{\Delta h_R(T_s)}{RT_s} \right] \quad (2.12)$$

U veľmi malých častíc, rádovo v μm , je možné uvažovať, že kondukcia v častici má veľmi malý vplyv na rovnovážnu konštantu a teda aj na priebeh reakcie [5]. Odstránením exponenciálneho členu v rovnici 2.12 je možné jednoducho vyjadriť koncentráciu CO_2 v rovnovážnom stave rovnicou 2.13,

$$c_{\text{CO}_2}^{eq} = \frac{p_{\text{CO}_2}^{eq}}{RT_g} \quad (2.13)$$

kde $p_{\text{CO}_2}^{eq}$ je parciálny tlak CO_2 [Pa], R je univerzálna plynová konštanta, T_g je teplota plynu [K].

Pre uvoľnenie CO_2 z CaCO_3 musí byť parciálny tlak CO_2 pri rovnováhe na čele reakcie vyšší, ako parciálny tlak CO_2 v okolitom prostredí, čo vyjadruje nerovnica 2.14.

$$p_{\text{CO}_2}^{eq} > p_{\text{CO}_2} \quad (2.14)$$

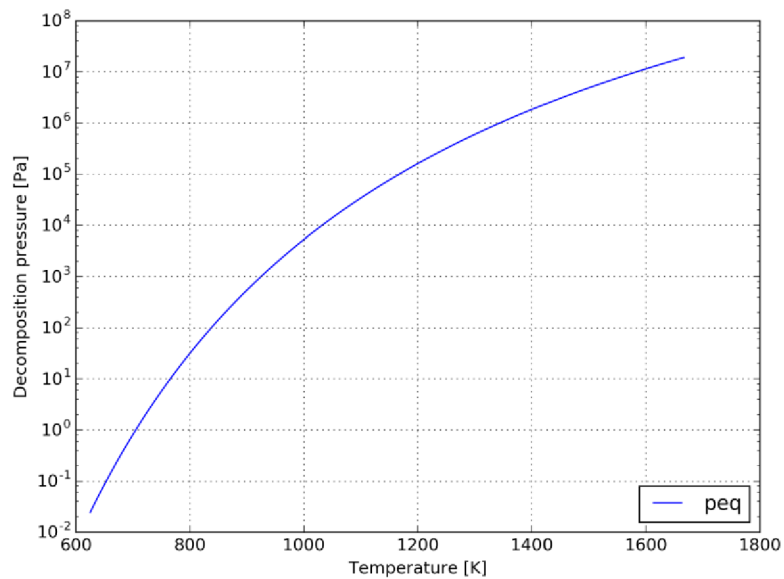
Dennis a Hayhurst uskutočnili sériu experimentov vo fluidizačnom lôžku a objavili, že parciálny tlak CO_2 má vplyv na rýchlosť kalcinácie pri rozdielnych koncentráciách (až do 20 %) CO_2 v prúde plynu a tlakoch po 18 bar(g) [6]. Ingraham a Marier objavili, že rýchlosť dekompozície vápenca závisí lineárne na rozdiel rovnovážnom tlaku kalcinácie a parciálnym tlakom CO_2 na reakčnom povrchu [7]. Darroudi a Searcy zistili, že rýchlosť reakcie je prakticky nezávislá na parciálnom tlaku CO_2 pod 0,01 bar. Pri vyšších hodnotách parciálneho tlaku bola potvrdená lineárna závislosť [8].

Parciálny tlak CO_2 pri rovnovážnom stave reakcie je v literatúre niekedy nazvaný ako dekompozičný tlak, ktorý je možné odhadnúť empirickou rovnicou (rov. 2.13) a je závislý na absolútnej teplote T [K] na čele reakcie v častici [9].

$$p_{\text{CO}_2}^{eq} = 4,137 \cdot 10^{12} \exp \left(-\frac{20474}{T} \right) \quad (2.13)$$

Pri teplote T o 800 K je veľkosť dekompozičného tlaku $p_{\text{CO}_2}^{eq}$ približne 32 Pa. Aby mohla dekompozícia vápenca prebiehať pri 800 K, tak by sa podľa Raoultovho zákona musela koncentrácia CO_2 v okolí častice pri normálnom tlaku pohybovať na úrovni 313,5 ppm. Ak by sa koncentrácia v okolí častice vápenca pohybovala na úrovni

Závislost dekompozičného tlaku na teplote je zobrazená na obr. 2.1



Obr. 2.1 Závislost dekompozičného tlaku na teplote

Z obrázku 5 je zrejmé, že so vzrastajúcou absolútnou teplotou sa zvyšuje parciálny tlak CO₂ v rovnovážnom stave kalcinácie.

2.4. Vznik produktov reakcie

V častici dochádza k premene CaCO₃ na CaO na CO₂ postupne, keď sa čelo reakcie posúva z povrchu častice do jej jadra. Póry v častici sa začínajú rozširovať s postupným úbytkom hmoty v častici s difundujúcim CO₂ do okolia. Veľkosť špecifického povrchu častice priamo vplyva na vnútro časticovú kinetiku kalcinácie. Za čelom reakcie zostáva vrstva CaO. Táto vrstva sa postupne rozširuje a kladie stále väčší odpor difundujúcemu CO₂, ktorý sa uvoľňuje z CaCO₃ na čele reakcie. So zvyšujúcim sa odporom sa spomaľuje celková rýchlosť kalcinácie, ak je reakcia v difúzne-limitujúcom režime [10]. Viac o difúzii CO₂ je v kapitole 2.5.

Pri aplikovaní teórie tranzitného stavu na kalcináciu, rýchlosť chemickej reakcie je možné vyjadriť Arrheniovou rovnicou (rov. 2.14)

$$k = A T^{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.14)$$

kde A je frekvenčný faktor reakcie (jednotky sa líšia podľa zdanlivého stupňa reakcie, pre nultý stupeň [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$] a pre prvý stupeň [s^{-1}]), E je aktivačná energia [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], R je univerzálna plynová konštanta a T je absolútna teplota na čele reakcie [K] a β je teplotný koeficient [-].

Aktivačnú energiu a frekvenčný faktor je potrebné určiť experimentálne na teplotnom intervale, v ktorom reakcia prebieha. Avšak pre kalcináciu bola zostavená sústava empirických rovníc (rov. 2.15-2.17), ktorými je možné odhadnúť rýchlosť chemickej reakcie pri podmienkach, kedy je dekompozícia limitovaná reakčnou kinetikou [9].

$$k_{ch} = k_D(p_{CO_2}^{eq} - p_{CO_2}) \quad (2.15)$$

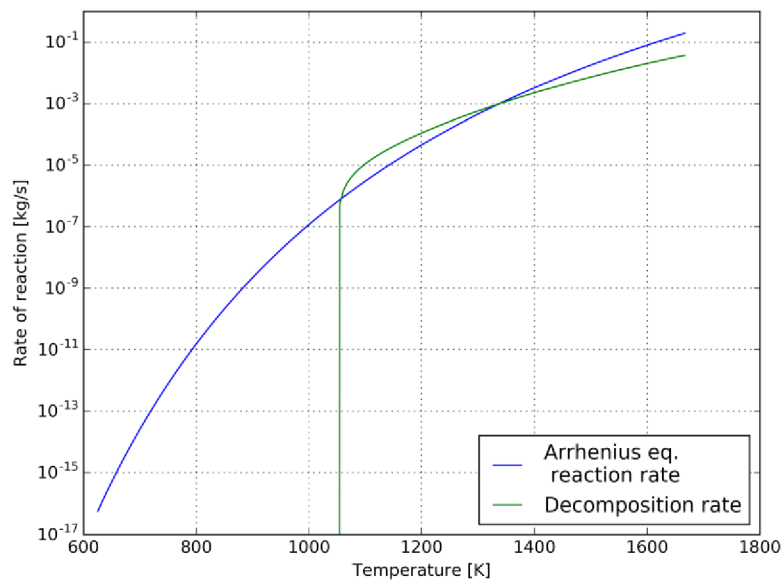
$$k_D = 1,22 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{4026}{T}\right) \quad (2.16)$$

Rýchlosť chemickej reakcie, k_{ch} [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$], je závislá na teplote T a parciálnom tlaku p_{CO_2} v okolí častice; $p_{CO_2}^{eq}$ je dekompozičný tlak (rov 2.13) a k_D je faktor rýchlosti dekompozície [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$].

Dosadením rovníc 2.13 a 2.16 do rovnice 2.15 je rýchlosť chemickej reakcie vyjadrená v rovnici 2.17 [9].

$$k_{ch} = 5,0 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{24500}{T}\right) - 1,22 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{4026}{T}\right) p_{CO_2} \quad (2.17)$$

Empirická rovnica 2.17 je považovaná za dostatočne presnú pre výskumné potreby, čomu svedčí fakt, že je používaná vo viacerých publikáciách [11–14]

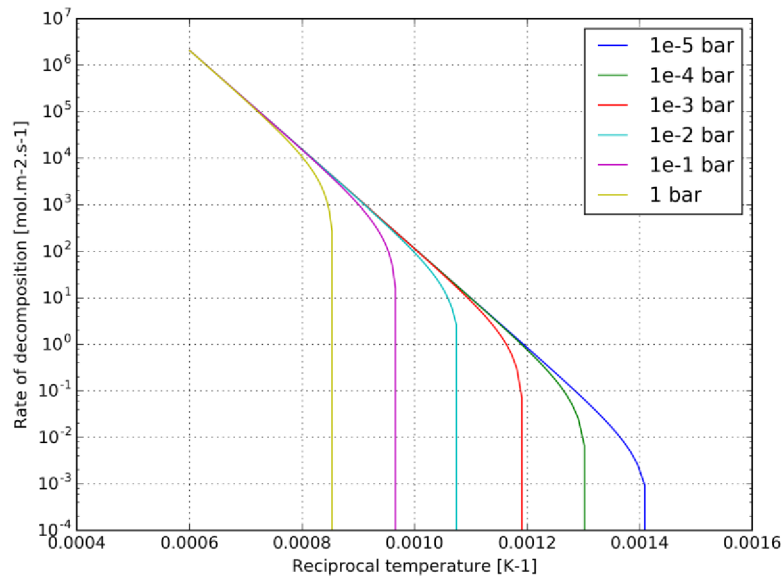


Obr. 2.2 Porovnanie reakčnej kinetiky pri použití Arrheniovej rovnice a empirickej rovnice pri určovaní rýchlosti kalcinácie v kineticky limitovanom režime

Na obrázku 2.3 je zrejmé, že rýchlosť chemickej reakcie podľa empirickej rovnice 2.17 je porovnateľne presná v teplotnom rozsahu pre teploty 1050 K až 1600 K (použité parametre Arrheniovej rovnice z [15]).

Z obrázku 2.4 je možné pozorovať, že pre udržanie rýchlosti dekompozície je vysoký parciálny tlak CO_2 v okolí častice nepriaznivý, pretože je potrebné udržiavať vysokú teplotu, aby mohla kalcinácia pokračovať. Na druhú stranu zníženie parciálneho tlaku v okolitom plynnom prostredí dovoľuje, aby kalcinácia prebiehala pri nižších teplotách.

Čelo reakcie postupuje z povrchu častice do jej jadra, kým nedôjde k úplnej premene $CaCO_3$ alebo zastavením kalcinácie pri znížení teploty či zvýšení parciálneho tlaku CO_2 na čele reakcie.

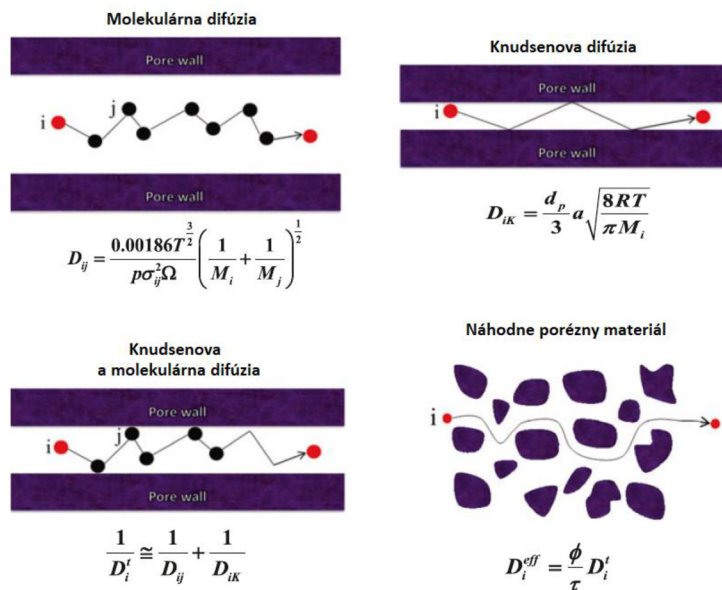


Obr. 2.3 Závislosť rýchlosti dekompozície na absolútnej teplote v kineticky limitovanom režime pri rôznych veľkostiach parciálneho tlaku CO₂ v okolí častice

2.5. Difúzia CO₂

Existujú štyri druhy difúzie hmoty [5], ktoré popisujú hmotnostný tok CO₂ v častici vápenca a v jej okolí počas kalcinačného procesu.

- Molekulárna difúzia
- Knudsenova difúzia
- Kombinácia Knudsenovej a molekulárnej difúzie
- Efektívna difúzia



Obr. 2.4 Štyri prípady vnútro časticovej difúzie. Tmavé oblasti reprezentujú neporéznu pevnú fázu.

Molekulárna difúzia popisuje prestup CO₂ do okolitého plynného prostredia. Knudsenova difúzia zohľadňuje vplyv okolitých stien, ktoré ovplyvňujú rýchlosť difúzie CO₂. V prípade poréznej častice vápenca sú to práve steny pórov. Kombinácia týchto dvoch druhov difúzie zohľadňuje . V poslednom rade, efektívna difúzia počíta zohľadňuje charakteristiku poréznej štruktúry, ktorú bližšie charakterizujú porozita materiálu τ a zakrivenosť pórov ϕ .

Štyri rôzne druhy poréznej difúzie môžu nastať a sú zobrazené na obr. 2.5.

2.5.1. Difúzia CO₂ z povrchu častice

Difúziu CO₂ z častice do okolitého plynného prostredia je riadené teóriou molekulárnej difúzie a je možné ju popísať Fickovým zákonom (FZ). Plynné okolie, do ktorého difunduje CO₂, je tvorené prevažne N₂. V zjednodušujúcich prípadoch je možné nahradiť plynnú zmes za majoritnú zložku, v tomto prípade za N₂. Tok CO₂ difundujúceho do okolia sa riadi rov. 2.18,

$$\frac{J_{CO_2}}{A} = -\frac{D_{ij}}{RT} \frac{dp_{CO_2}}{dx} \quad (2.18)$$

kde J_{CO_2} je molárny tok difundujúceho CO₂ cez medzifázovú plochu [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$], A je veľkosť medzifázovej plochy [m^2], D_{ij} je binárna difúzivita [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] (index i značí CO₂ difundujúci do okolitého N₂, označeného indexom j) R je univerzálna plynová konštanta, T je teplota [K], x je jednorozmerná difúzna cesta [m] a p_{CO_2} je parciálny tlak CO₂ [Pa]. Binárna difúzivita je veličina, ktorá sa v praxi určuje experimentálne, ale je možné ju odhadnúť rovnicou 2.19 podľa Chapman-Enskogovej teórie [16],

$$D_{ij} = \frac{0.00186T^{\frac{3}{2}}}{p\sigma_{ij}^2\Omega} \left(\frac{1}{M_{CO_2}} + \frac{1}{M_{N_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 10^{-4} \quad (2.19)$$

kde T je absolútna teplota [K], p je absolútny tlak [atm], M_{CO_2} , resp. M_{N_2} sú molekulové hmotnosti CO₂, resp. N₂. Parametre σ_{ij} a Ω sú molekulárne charakteristické vlastnosti tejto teórie [17]. Parameter σ_{ij} [Å] (priemer zrážok, kolízií) vyjadruje aritmetický priemer pomysleného valca, v ktorom prichádza ku zrážkam dvoch difundujúcich molekúl a jeho výpočet zobrazuje rovnica 2.20

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{CO_2} + \sigma_{N_2}) \quad (2.20)$$

Bezrozmerný parameter Ω (v literatúre nazývaný ako integrál kolízie) je výpočtovo komplexný, avšak typicky je jeho rozmer rádovo v jednotkách. Jeho detailný výpočet závisí na zjednocovaní vzájomného pôsobenia dvoch zložiek. Toto vzájomné pôsobenie molekúl popisuje Lennard-Jonesov potenciál ε/k_B [K], ktorý je určený experimentálne z viskozít jednotlivých plynov a jeho hodnoty sú zobrazené v tab. 2.2.

Tab. 2.2 Lennard-Jonesov potenciál určený z viskozit jednotlivých plynů a průměr zrážek σ [13]

látky	σ [Å]	ϵ/k_B [K]
H ₂	2,827	59,7
O ₂	3,467	106,7
CO ₂	3,492	116,7
H ₂ O	2,641	809,1
N ₂	3,789	71,4
Vzduch	3,711	78,6

Až je známý součin $\epsilon/k_B \cdot T$, parameter Ω je možné vypočítat z hodnot v Tab 2.3.

Tab. 2.3 Velikost integrálu kolize k součinu Lennard-Jonesova potenciálu a teploty [18]

$\frac{k_B T}{\epsilon_{ij}}$ [-]	Ω [-]	$\frac{k_B T}{\epsilon_{ij}}$ [-]	Ω [-]	$\frac{k_B T}{\epsilon_{ij}}$ [-]	Ω [-]
0,3	2,662	1,65	1,153	4	0,884
0,4	2,318	1,75	1,128	4,2	0,874
0,5	2,066	1,85	1,105	4,4	0,865
0,6	1,877	1,95	1,084	4,6	0,857
0,7	1,729	2,1	1,057	4,8	0,849
0,8	1,612	2,3	1,026	5	0,842
0,9	1,517	2,5	0,999	7	0,790
1	1,439	2,7	0,977	9	0,756
1,1	1,375	2,9	0,957	20	0,664
1,3	1,273	3,3	0,926	60	0,560
1,5	1,198	3,7	0,899	100	0,513
1,6	1,167	3,9	0,889	300	0,436

Difúzie CO₂ z povrchu částice do okolí zvyšuje koncentraci v okolí částice, resp. její parciální tlak. Koncentrační gradient je hnacou silou difúzie CO₂ do okolí v blízkosti povrchu částice.

2.5.2. Difúzie CO₂ vrstvou CaO

Difúzie CO₂ vo vnútri částice je ovplyvnená poréznou štruktúrou vznikajúcej vrstvy CaO. Úpravou FZ pre zohľadnenie veľkosti pórov je určená Knudsenova difúzivita (rov. 2.21)

$$D_K = \frac{d_{pore}}{3} \sqrt{\frac{8RT_p}{\pi}} M_{CO_2} \quad (2.21)$$

Vo všeobecnosti je Knudsenova difúzia významná pri nízkom tlaku a malom priemere pórov. Bezrozmerné Knudsenove číslo Kn (2.22) vyjadruje významnosť vplyvu poréznej štruktúry na vnútro časticovú difúziu CO₂ [19],

$$Kn = \frac{\lambda}{d_{pore}} \quad (2.22)$$

kde d_{pore} je priemerná veľkosť pórov [m] a λ je priemerná voľná difúzna cesta plynu [m] v molekulovej teórii (rov. 2.23)

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \pi d_g^2} \quad (2.23)$$

kde p je tlak plynu [Pa], d_g efektívny priemer molekuly CO₂ [m], k_B je Boltzmannova konštanta a T je teplota plynu [K]. Efektívny priemer plynovej molekuly je možné odhadnúť použitím vhodných kovalentných a van der Waalsových polomerov, zatiaľ čo priemer pórov d_p by mal byť vyhodnotený na základe priemernej veľkosti pórov [20–22].

Ak je veľkosť Knudsenovho čísla [23, 24]:

- $Kn \ll 0,1$, potom póry majú zanedbateľný vplyv na vnútro časticovú difúziu CO₂
- $Kn \gg 10$, potom Knudsenova difúzia je dominantná
- Kn je v rozsahu medzi 0,1 a 10, potom binárna i Knudsenova difúzia významne ovplyvňujú tok CO₂ poréznou štruktúrou [25].

Z použitých údajov o bežnej veľkosti pórov v častici vápenca [11] je vnútro časticová difúzivita v cylindrických póroch vyjadrená rovnicou (2.24)

$$\frac{1}{D_{CO_2}^t} \cong \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_K} \quad (2.24)$$

a pri zohľadnení faktorov zakrivenosti pórov ϕ a porozity τ je efektívna vnútro časticová difúzivita vyjadrená rovnicou 2.25.

$$D_e = \frac{\phi}{\tau} D_{CO_2}^t \quad (2.25)$$

2.6. Ostatné javy a ďalšie chemické reakcie

Z minoritných javov, ktoré nastávajú v reaktore, sú najvýznamnejšie

- zmenšenie častice mechanicky,
- zmena štruktúry pórov
- spekanie inertnej vrstvy
- reakcia síry vo vápenci
- reakcia dusíku vo vápenci
- vplyv vody vo vápenci na kalcináciu

Zmenšenie častice mechanicky

- rozpad častice
- odieranie

Rozpad častice teplotným šokom

V priebehu kalcinácie môžu podliehať častice teplotnému šoku, keď sa zahriate dostávajú do kontaktu so studeným prúdom v kalcinačnom kanále, ktorý má nižšiu teplotu. Taktiež tieto častice môžu narážať do stien alebo navzájom narážať do seba, čím zároveň prispievajú k nežiadúcej erózii stien kalcinačného kanálu. Teplotný šok a nárazy môžu

vyústiť do rozbíjania častíc. Charakteristickým znakom rozpadu častice je vznik dvoch a viac rovnako veľkých dcérskych častíc. Charakteristickým znakom vznik malých čiastočiek, ktoré sa odlupujú z povrchu materskej častice. Vznik drobných čiastočiek prináša negatívny vplyv na návrh kalcinačného kanálu, pretože drobné čiastočky sú náchylné na úlet a mohli by tak opustiť kalcinačný kanál skôr, ako sa stihnú premeniť. Tieto vplyvy je potrebné brať do úvahy pri navrhovaní kalcinačného kanálu vo výrobní linke cementárne [26].

Zmena štruktúry pórov

Počas celej doby zadržania častíc vápenca v kalcinačnom kanále, resp. kalcinátore prichádza k zmene tvaru a veľkosti pórov. Póry sa zväčšujú a tiež sa vznikajú nové. Vznikajúci CaO na povrchu častice tvorí výrazne poréznejšiu štruktúru než bola v pôvodnej, nepremenenej materskej častici. S postupujúcim reakčným rozhraním dovnútra materskej častice sa vzniknutý CaO zhlučuje do malých koloidných útvarov, medzi ktorými sú výrazne veľké póry [9, 11, 26]

Spekanie inertnej vrstvy

Prvé vzniknuté koloidné útvary CaO na povrchu častice sa spekajú a vytvárajú odolnejšiu štruktúru voči abrázii. Vytvorená štruktúra znižuje špecifický povrch častice na jej fázovom rozhraní s plynným okolím, keďže jednotlivé útvary CaO po vzájomnom spečení uzatvárajú póry, ktoré predtým vznikli po úniku CO₂ z CaCO₃. Presný mechanizmus spekania nie je dnes známy [9].

Reakcia síry vo vápenci

Ak je síra prítomná v spalinách vo forme SO_x, prebiehajú nasledujúce reakcie:

Vznikajúca vrstva CaSO₄ na povrchu častice obmedzuje priebeh kalcinácie tým, že spomaľuje postup reakčného rozhrania do vnútra častice naprieč touto vrstvou. Síru môže obsahovať palivo vo forme niektorých zlúčenín síry. Po jeho spálení sa dostáva do spalín vo forme SO_x a reaguje na povrchu častice vápenca [5].

Reakcia dusíku vo vápenci

Dusík – tvorí dusíkaté zlúčeniny – NO_x a NH₃. Pri normálnych podmienkach spolu N₂ a O₂ nereagujú, ale formujú sa pri vysokých teplotách okolo 1500°C. NH₃ reaguje s CaCO₃ a tvorí kyanid vápenatý, CaCN₂ a vodu, H₂O [5]. Tvorbe dusíkatých zlúčenín je možné predísť použitím nízkoemisných horákov (*Low-NOx*), ktoré sú dnes často používané v prevádzkach cementární [?].

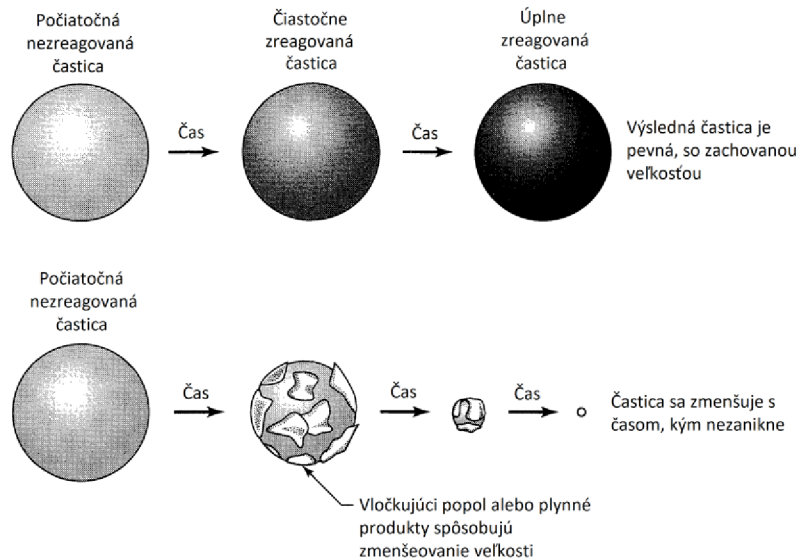
Vplyv vody

Voda – tvorí Ca(OH)₂ vo vnútri častice, ak častica vápenca nebola dostatočne vysušená alebo zbavená vlhkosťou v póroch i na povrchu. Ukázalo sa, že Ca(OH)₂ má vyššiu mieru spekania ako čistý povrch častice pozostávajúci iba z CaO [9].

Vplyv zlúčenín síry, zlúčenín dusíku a tvorba Ca(OH)₂ sú v predloženej diplomovej práci vynechané.

3. Modely častice pre nekatalytickú dekompozíciu

Pre popis kalcinačného procesu častice vápenca je nutné, aby použitý matematický model dostatočne presne popísal významné javy a mechanizmy, ktoré sa vyskytujú pri dekompozícii vápenca. V tejto kapitole sú zhrnuté najpoužívanejšie modely, ktoré popisujú vývoj kalcinácie v častici vápenca.



Obr. 3.1 Rôzne druhy správania sa reagujúcich pevných častíc [5]

Každý koncepčný obraz alebo model pre vývoj reakcie prichádza so svojou matematickou reprezentáciou, so svojou rovnicou rýchlosti premeny. V dôsledku toho, ak je vybraný určitý model pre popis chemického dejú, je nutné rešpektovať jeho rovnicu rýchlosti premeny. Ak vybraný matematický model korešponduje s tým, k čomu v skutočnosti dochádza počas reakcie, potom môže rovnica rýchlosti vybraného modelu predpovedať a popisovať kinetiku reakcie s dostatočnou presnosťou. Ak sa model výrazne líši od skutočnosti, potom sa rovnica rýchlosti premeny stáva bezvýznamnou z hľadiska predpokladanej premeny reaktantov.

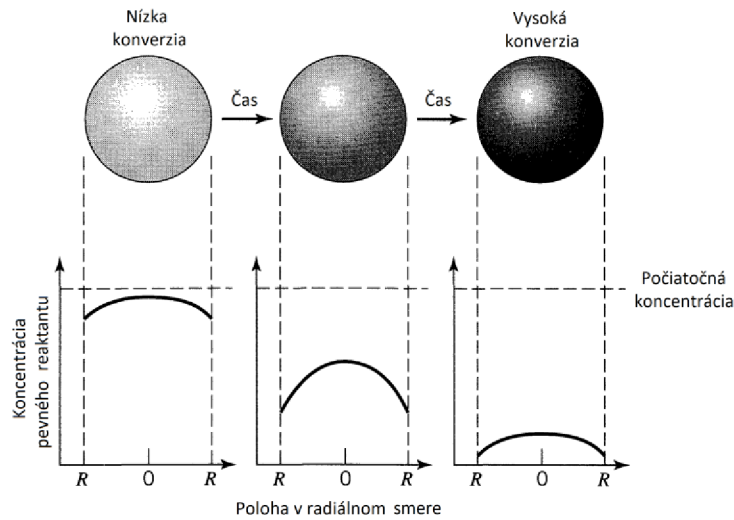
Modely je možné rozdeliť podľa zmeny veľkosti reagujúcej častice na:

- Modely s konštantnou veľkosťou častice
- Modely so znižujúcou sa časticou

Toto rozdelenie je ilustrované na obrázku 3.1 [5].

3.1.PCM - Progressive-Conversion Model

Pri použití modelu progresívnej premeny (angl. *Progressive-Conversion Model*) v prípade kalcinácie sa uvažuje, že produkovaný CO₂ sa uvoľňuje v celom objeme častice. Tuhé reaktanty v častici sa kontinuálne premieňajú v celom objeme častice. Postupná premena reaktantu v častici je znázornená na obrázku 3.2.



Obr. 3.2 Schematické zobrazenie vývoja koncentrácie a konverzie pri použití PCM [5]

Ak by častica vápenca bola minimalizovaná do takej miery, že by bol odpor vrstvy produktov zanedbateľne malý a teplotný profil v častici uvažovaný ako konštantný, tento model by dostatočne reprezentoval kalcináciu v reálnej častici. [5]

3.2.MSR - Multiple-Surface Reactions

Varianta PCM vo Fluente je model Multiple-Surface Reactions. Pri použití tohto modelu zostáva koncentračný spád rovnaký v celej častici. Neuvažuje sa o vnútro časticovej difúzii a čelo reakcie zostáva na povrchu častice. V prípade simulovania kalcinácie ubúda hmota z častice so vznikom CO₂ a riadi sa rovnicou (3.1).

$$\bar{\mathcal{R}}_{j,r} = A_p \eta_r Y_j \mathcal{R}_{j,r} \quad (3.1)$$

$$\mathcal{R}_{j,r} = \mathcal{R}_{kin,r} \left(p_n - \frac{\mathcal{R}_{j,r}}{D_{0,r}} \right)^{N_r} \quad (3.2)$$

kde:

$\bar{\mathcal{R}}_{j,r}$... úbytok reagujúcich povrchových zložiek j v častici [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]

A_p ... veľkosť povrchu častice [m^2]

Y_j ... hmotnostný podiel povrchovej zložky j v častici [-]

η_r ... účinnosť reakcie r ($0 \div 1$) [-]

$\mathcal{R}_{j,r}$... rýchlosť reakcie povrchovej zložky j na jednotku povrchu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

p_n ... okolitý parciálny tlak plynnej povrchovej zložky [Pa]

$D_{0,r}$... koeficient rýchlosti difúzie pre reakciu r

$\mathcal{R}_{kin,r}$... rýchlosť kinetickej reakcie r [jednotky sa líšia]

N_r ... zdanlivý rád reakcie r [-]

Faktor účinnosti reakcie, η_r , sa vzťahuje k rýchlosti reakcie povrchovej zložky j . V prípade viacerých, súčasne prebiehajúcich reakcií na tej istej častici sa definuje pre každú reakciu zvlášť. $D_{0,r}$ je daný rovnicou (3.3)

$$D_{0,r} = C_{1,r} \frac{\left(\frac{T_p + T_\infty}{2}\right)^{0,75}}{d_p} \quad (3.3)$$

Rýchlosť kinetickej reakcie r predstavuje upravenú Arrheniovu rovnicu a je definovaná rovnicou (3.4) ako

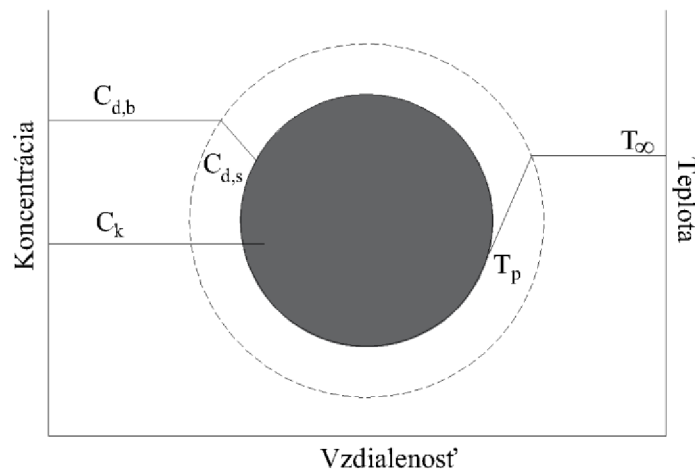
$$\mathcal{R}_{kin,r} = A_r T_p^{\beta_r} \exp\left(-\frac{E_r}{RT_p}\right) \quad (3.4)$$

Rýchlosť úbytku reagujúcich povrchových častíc pre rád reakcie $N_r = 1$ nadobúda rovnica 3.1 tvar

$$\bar{\mathcal{R}}_{j,r} = A_p \eta_r Y_j p_n \frac{\mathcal{R}_{kin,r} D_{0,r}}{D_{0,r} + \mathcal{R}_{kin,r}} \quad (3.5)$$

a pre rád reakcie $N_r = 0$

$$\bar{\mathcal{R}}_{j,r} = A_p \eta_r Y_j p_n \mathcal{R}_{kin,r} \quad (3.6)$$



Obr. 3.3 Reagujúca častice v modeli Multiple-Surface Reactions

Nastavené vstupné parametre do rovníc 3.1-3.6 sú stechiometrické koeficienty jednotlivých zložiek reakcie, predexponenciálna konštanta A_r (Pre-Exponential Factor), aktivačná energia E_r (Activation Energy), konštanta difúznej rýchlosti $C_{1,r}$ (Diffusion Rate Constant) a účinnosť reakcie η_r (Effectiveness Factor)

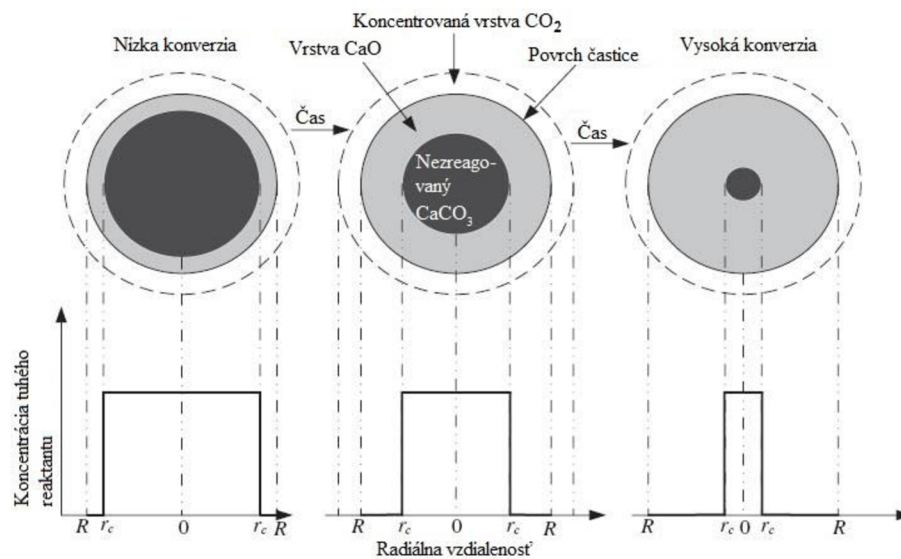
3.3.SCM - Shrinking Core Model

Matematický model zmršťujúceho sa jadra (skrátene SCM z angl. *Shrinking Core Model*) je používaný pre vyjadrenie vnútro časticovej nekatalytickej reakcie medzi plynnou a pevnou fázou. K reakcii dochádza na ostrom čele reakcie, čo ilustruje obr. 3.4.

V modeli SCM je postupujúca chemická reakcia znázornená všeobecne v piatich krokoch:

- Krok 1: Difúzia plynného reaktantu A cez plynný film (tenká vrstva plynu), ktorý obklopuje časticu na povrch pevnej častice.
- Krok 2: Preniknutie a difúzia plynného reaktantu A cez vrstvičku vyprodukovanej tuhých inertov (v prípade horenia uhlia je to popol)
- Krok 3: Reakcia plynného reaktantu A s časticou na povrchu čela reakcie.
- Krok 4: Difúzia plynných produktov cez inertnú vrstvu späť na vonkajší povrch častice
- Krok 5: Difúzia plynných produktov cez plynný film naspäť do plynného okolia.

V prípade kalcinácie sú kroky 1 a 2 vynechané, pretože sa žiadny plynný reaktant nezúčastňuje chemickej premeny.



Obr. 3.4 Schematický obrázok vývoja reakcie v modeli SCM

Odpory voči reakcii v jednotlivých krokoch sa líšia od aktuálnych podmienok v reagujúcej sústave. Preto krok s najväčším odporom je považovaný za určujúci, riadiaci pre výslednú rýchlosť reakcie. Tieto odpory majú vplyv na celkovú kinetiku reakcie a majú dvojaký charakter:

- chemické obmedzenie.
- fyzikálne obmedzenie (patrí sem difúzia)

Pre SCM je možné odvodiť 3 druhy odporov (1 chemického charakteru a 2 fyzikálneho), ktoré určujú výslednú rýchlosť premeny.

Chemická reakcia je riadiaca

Pre návrh chemický reaktorov je dôležité, aby inžinier poznal čas zadržania a taktiež stupeň konverzie v danom okamihu počas zadržania reaktantov v reaktore. Potrebný čas na kompletnú premenu reaktantov v častici je daný rovnicou

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b k'' C_{Ag}} \quad (3.7)$$

Kde ρ_B je hustota tuhého reaktantu v častici, R je počiatočný polomer častice, b je počet molov tuhého reaktantu, k'' je konštanta rýchlosti reakcie prvého rádu a C_{Ag} je hnacia sila koncentračného spádu

V ktoromkoľvek okamihu je možné určiť stupeň konverzie pomocou rovnice

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (3.8)$$

Kde r_c je polomer nezreagovaného jadra a X_B je hmotnostný podiel tuhého reaktantu, ktorý je prítomný v častici.

Difúzia cez tuhú inertnú vrstvu riadi

Ak sa reakcia dostane do takého režimu, kedy je fyzikálne obmedzená difúziou plynov naprieč vrstvou tuhých inertov v častici, rovnica 3.9 nadobúda tvar zobrazený rov. 3.9,

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}} \quad (3.9)$$

kde D_e je efektívna difúzivita (vid' kap. 2.6.2).

Stupeň konverzie v čase t je možné určiť rovnicou 3.10

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \quad (3.10)$$

Difúzia cez plynný film riadi

Pre režim, kedy je difúzia cez plynný film riadiaca, je možné celkový čas na premenu odhadnúť rovnicou 3.11

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \quad (3.11)$$

kde k_g je koeficient prestupu hmoty medzi plynom a časticou.

Obdobne je možné vyjadriť stupeň konverzie v čase t pomocou rovnice 3.12:

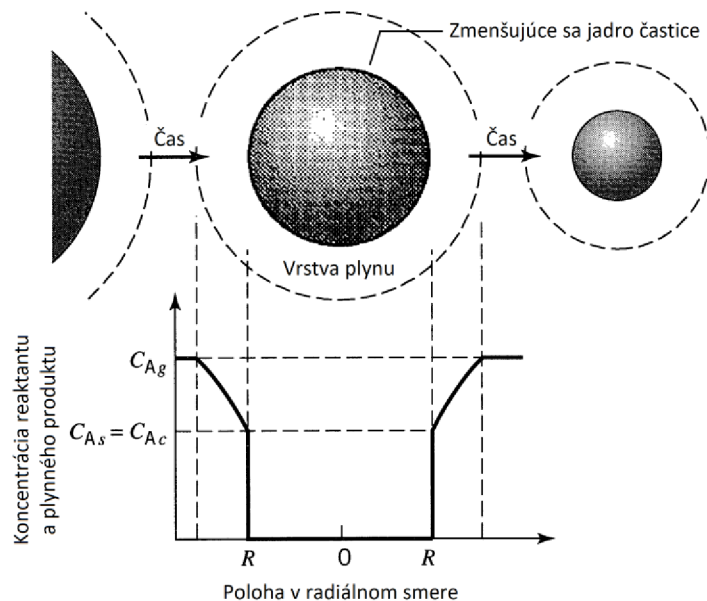
$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \quad (3.12)$$

Odvedenie týchto rovníc je znázornené v použitej literatúre [5].

3.4.SPM – Shrinking Particle Model

V prípadoch, že žiadne tuhé produkty nevznikajú v reakcii, je účelné použiť taký model, aby približoval matematické vyjadrenie rýchlosti premeny ku skutočnému vývoju reakcie. Odvođením z SCM je možné získať model zmršťujúcej častice (z angl. Shrinking Particle Model). Rozdiely sú nasledovné:

- Priemer častice sa mení, zmršťuje sa
- Inertné plynné produkty unikajú do plynného okolia,
- Tuhé produkty nevznikajú



Obr. 3.5 Reprézentácia SPM, kde hnacia sila od koncentračného spádu sa mení v plynnom filme

SPM je popísaný 3 všeobecnými krokmi, ktoré charakterizujú dej:

- Krok 1: Difúzia plynného reaktantu A v okolitého plynného prostredia cez plynný film (tenká vrstva plynu), ktorým je častica obklopená
- Krok 2: Reakcia medzi plynným reaktantom A a pevným reaktantom na povrchu častice
- Krok 3: Difúzia plynných produktov z povrchu častice naspäť cez plynný film do plynného okolia. Tuhá vrstva produktov v častici nie je prítomná.

Vývoj reakcie v časti ilustruje obrázok 3.5. Príkladom pre použitie SPM je spaľovanie čistého uhlíka.

3.5.GM - Grain Model

Zrnový model častice (angl. Grain Model) je možné použiť pri predpokladoch:

- Častice majú rovnakú teplotu ako okolitý prúd plynu
- Častice môžu byť rôzneho tvaru od guľovitého, valcovitého po doštičkovitý a ich tvar je popísaný spoločnou veľkosťou
- Reakcia je nevratná a v časticiach môže prebiehať v čase iba jedna
- Neustálené podmienky prevládajú pri koncentráciách plynnej fázy v častici
- Porozita je konštantná v priebehu reakcie
- Obojsmerná difúzia plynnej fázy je v častici neekvimolárna
- Štruktúra častice v priebehu reakcie je nemenná a akékoľvek zmeny sú zanedbané
- Koncentrácia prúdu okolitého plynu je považovaná za konštantnú
- Rýchlosť prúdu plynu zostáva nezmenená
- Odpor kladený prestupu hmoty medzi okolitým plynným prostredím a povrchom častice je možné považovať za určujúci rýchlosť reakcie

4. Postup v praktickej časti

V tejto kapitole je popísaný postup pri riešení daného problému prúdenia s chemickou reakciou.

4.1. Voľba metódy

Kalcinácia viacerými spôsobmi. Analytické riešenie výpočtu je veľmi náročné, pretože vedie k riešeniu sústavy parciálnych diferenciálnych rovníc lineárneho i nelineárneho typu [5, 10]

Ďalšou možnosťou je využitie experimentálneho modelovania v skutočnom reaktore, čo je však veľmi náročné najmä z finančného a časového hľadiska. Pre riešenie daného problému bude využité výpočtová dynamika prúdenia (CFD), konkrétne numerické modelovanie pomocou metódy konečných objemov (MKO).

Ide o efektívnu a modernú metódu umožňujúcu zostaviť a riešiť náročné simulácie. Medzi hlavné dôvody pre zvolenie danej metódy patrí dostupnosť softvéru a hardvéru. Ako výpočtový program bol zvolený softvér ANSYS® Fluent™ (ďalej v práci len Fluent), ktorý je súčasťou používaného CAE software ANSYS® *Academic Research, Release 17.2*.

Pre riešenie problému prúdenia boli využité Navierove-Stokesove rovnice (NSR). Použité boli Eulerovská formulácia integrálnych rovníc pre riešenie plynnej fázy a Lagrangeovská formulácia diferenciálnych rovníc pre riešenie pevnej fázy.

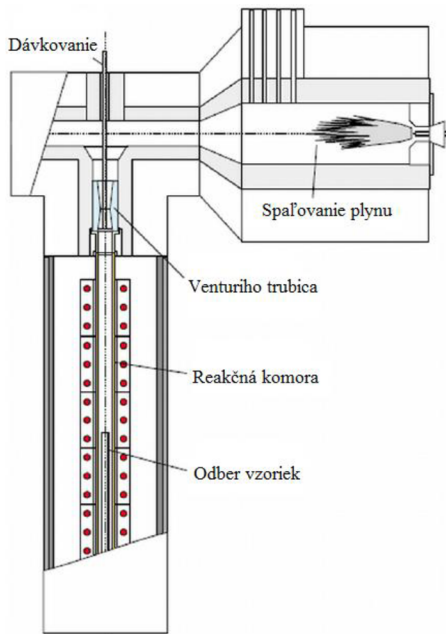
4.2. Postup pri vytvorení výpočtového modelu

Pri vytváraní celkového výpočtového modelu kalcinácie je ho potrebné rozložiť a použiť dielčie modely. Dôraz treba klásť hlavne na dostatočne presný model geometrie, na kvalitu siete konečných objemov a vhodný výber materiálov či voľbu okrajových podmienok pre NSR.

4.2.1. Experimentálny reaktor IPFR

Pre overenie výpočtov so skutočnými výsledkami bol použitý izotermický reaktor s piestovým tokom (IPFR), v ktorom bol vykonaný experiment [11].

Na obrázku 4.1 je schematicky znázornený model reaktoru, v ktorom prebiehal experiment a bol popísaný v dizertačnej práci [11] a v odbornom článku [12]. Podľa dostupných údajov z experimentu [11] sa experimentálny reaktor skladal z dvoch hlavných častí; zo spaľovacej komory a reakčnej komory. Reakčná komora mala rozmery $L = 2000$ mm, $D = 117$ mm, $d = 80$ mm. Konštrukčná teplota reaktoru bola navrhnutá na 1400 °C. Steny reakčnej komory boli izolované a elektricky vyhrievané po jednotlivých segmentoch, ktoré udržiavali teplotu konštantnú.



Spaliny vstupujú zvrchu zo spaľovacej komory do reakčnej komory cez Venturiho dýzu. Dávkovanie častíc vápenca v práškovej podobe umožnila dávkovacia trubica, ktorá prechádzala Venturiho dýzou do reakčnej komory koaxiálne. Vzorky boli odoberané odbernou teleskopickou trubicou, ktorá bola privedená zo spodnej časti reaktoru. Presné rozmery odberovej trubice neboli dostupné. Vďaka jej konštrukcii bolo možné upraviť odberné miesta jednoduchým vysúvaním. Manipulačný mechanizmus odbernej trubice bol pripravený zospodu za výstupom z reakčnej komory.

Obr. 4.1 Schematická konštrukcia
IPFR-IFRF [11]

4.2.2. Sieť konečných objemov

Výpočtová doména bola diskretizovaná približne do 440 000 buniek (viď tab. 3). Sieť bola vytvorená v *ANSYS Meshing* a pomocou funkcií v *Mesh Control* ďalej upravená do žiadanej podoby.

Požiadavky na sieť:

Stenová funkcia y^+ v odporúčanom rozsahu → hustota siete pri stene odhadnutá

$$y^+ \leq 1 \cup y^+ > 30 \quad (4.1)$$

Dostatočná kvalita → sledujeme parametre, musia byť v odporúčanom rozsahu

Postup:

Hodnoty y^+ z výsledkov výpočtu, postupne bola sieť upravená do finálného tvaru.

1. Sieť bola po obvode rozdelená do 36 segmentov na vstupnej strane reaktoru pomocou funkcie *Edge Sizing*.
2. Funkciou *Inflation* bola upravená hustota buniek od steny k ose tak, aby hodnoty y^+ boli v odporúčanom rozsahu. Vzďialenosť medzi nasledujúcimi uzlami v jednej vrstve (v smere od steny k ose) rástla o 1,2-násobok predchádzajúcej vzdialenosti uzlov.
3. Metódou *Sweep* bol vytvorený konečný objem.

Popis vytvorenej siete:

Údaje o kvalite siete sú dostupné v prostredí nástroja *ANSYS Meshing*. Pozorované veličiny pre vyhodnotenie kvality boli: kvalita prvku (*element quality*), pomer strán (*aspect ratio*), šikmost' (*skewness*) a najväčší rohový uhol (*maximum corner angle*). Za dostatočne kvalitnú je sieť považovaná vtedy, keď sa jednotlivé veličiny blížia k:

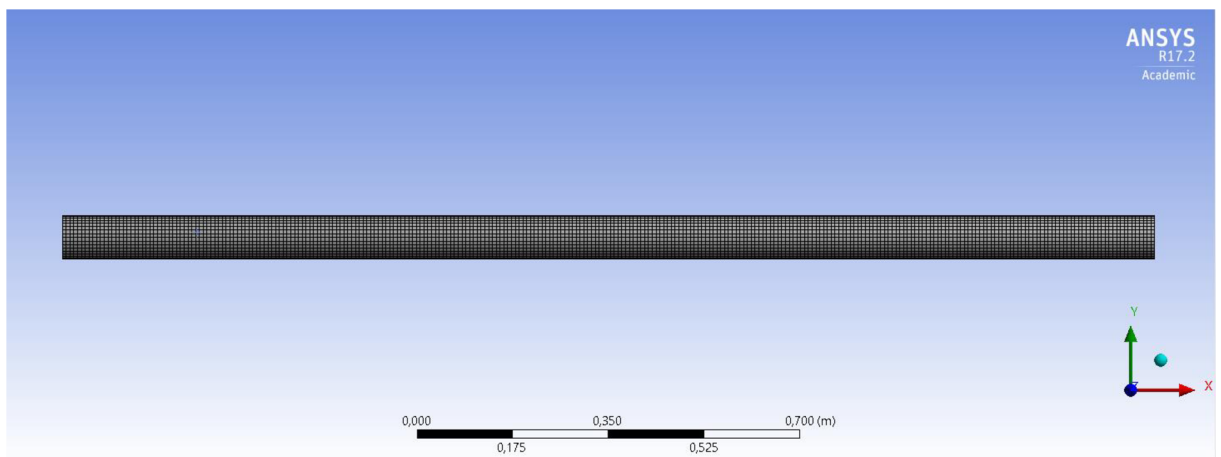
- Kvalita elementu k 1 (z celkového rozsahu 0÷1)
- Pomer strán k 1 (z celkového rozsahu 1÷∞)
- Šikmost' k 0 (z celkového rozsahu 0÷1)
- Najväčší rohový uhol k 90° (pre hexahedronové elementy)

Štatistické údaje o veľkosti siete sú zobrazené v tab. 4.1.

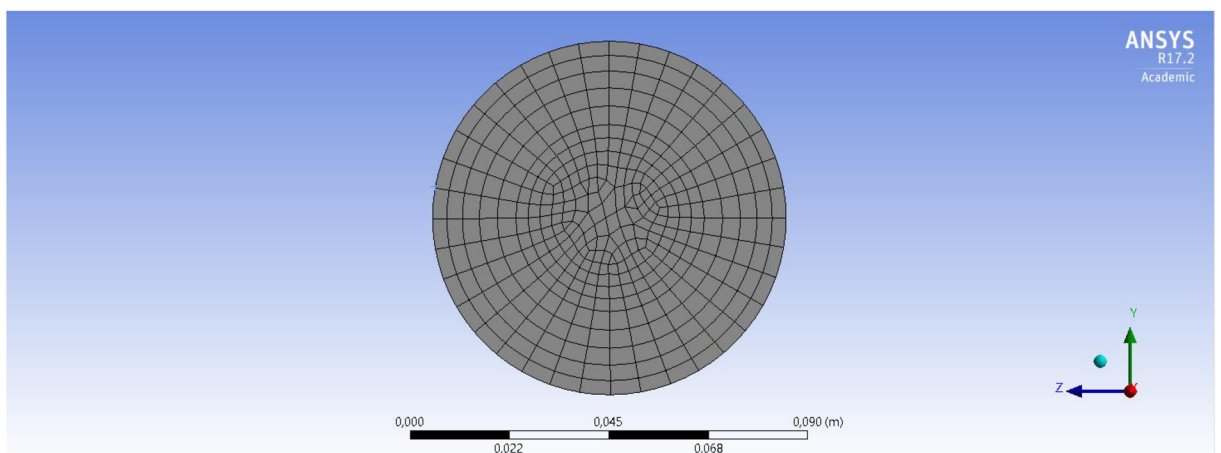
Tab. 4.1 Počet uzlov a elementov

Typ	Počet
Nodes	442 843
Elements	107 051

Vytvorená sieť je zobrazená na obrázkoch 4.2 a 4.3.



Obr. 4.2 Zobrazená sieť v axiálnom smere modelu



Obr. 4.3 Sieť, pohľad na plochu modelu

Hodnoty pozorovaných veličín sú zhrnuté v tab. 4.2

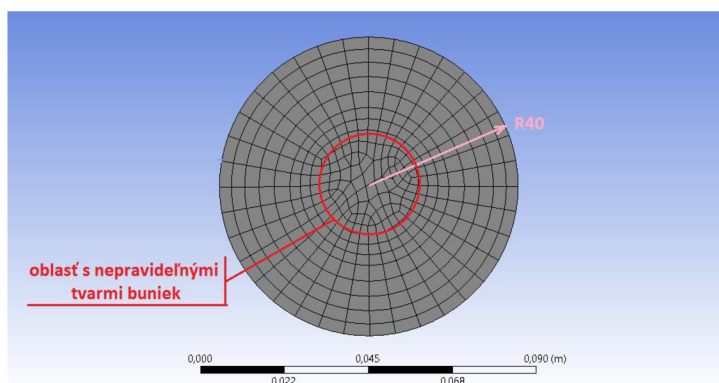
Tab. 4.2 Údaje o kvalite siete

	Element quality [-]	Aspect ratio [-]	Skewness [-]	Max. corner angle [°]
Min	0,29541	1,7127	0,00513	62,16
Max	0,85433	7,7234	0,56553	136,98
Arit. priemer	0,65655	2,5676	0,11294	98,99
Smerodajná odchýlka	0,16286	0,8729	0,00936	8,08
Odporúčaná kvalita	1 (0÷1)	1 (1÷∞)	0 (0÷1)	90

Vytvorenú sieť bolo možné považovať za dostatočne kvalitnú, pretože hodnoty aritmetických priemerov pozorovaných sa blížili k odporúčaným hodnotám.

Dosiahnutie lepších parametrov by bolo možné zmenou veľkosti buniek. Avšak také zníženie veľkosti znamená väčší počet potrebných buniek vo výpočtovej doméne, čo zvyšuje nároky na výpočtovú silu. Samotný *ANSYS Fluent* poskytuje pomoc v podobe hlásenia o (odporúčanej) kvalite siete pred zahájením výpočtu. V prípade použitého modelu program nevypísal žiadne chybové hlásenie týkajúce sa kvality siete.

Je možné poznamenať, že celkovú kvalitu siete znižovali najmä bunky, ktoré sa nachádzajú v prvej tretine polomeru v radiálnom smere (vyznačené na obr. 4.4). Ich tvar je nepravidelný, pomery strán sa líšia od buniek v druhých dvoch tretinách polomeru v radiálnom smere, ktoré majú hexahedrónový tvar.



Obr. 4.4 Vyznačená oblasť buniek s nižšou kvalitou

4.2.3. Model materiálov

Vo výpočtovej doméne sa nachádzajú okrem reaktantov a produktov kalcinácie aj ďalšie, inertné látky, ktoré vstupujú do reaktoru. V spalinách prichádzajú do reaktoru plynné zložky $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, O_2 , CO_2 a N_2 , dávkovanie častíc privádza CaCO_3 , ktorý podlieha chemickej reakcii. Posledná zložka, ktorá sa nachádza vo výpočte, je CaO . Všetky tieto zložky museli byť definované v materiále typu *Mixture* vo Flunte, ktorá bola pomenovaná *mixture-gas-solid*. V tab. 4.3 je zobrazené nastavenie vlastností zmesi *mixture-gas-solid*.

Tab. 4.3 Vlastnosti zmesi mixture-gas-solid

Názov nastavenia	Jednotka	Voľba
Tekutinové zložky (<i>Fluid Species</i>)	-	H ₂ O(g), O ₂ , CO ₂ , N ₂
Pevné zložky (<i>Solid Species</i>)	-	CaO, CaCO ₃
Reakcia (<i>Reaction</i>)	-	finite-rate/eddy-dissipation (1)
Mechanizmus (<i>Mechanism</i>)	-	calcination
Hustota (<i>Density</i>)	kg·m ⁻³	incompressible-ideal-gas
Merná tepelná kapacita (<i>Specific Heat</i>)	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	mixing-law
Tepelná vodivosť (<i>Thermal Conductivity</i>)	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	0.0454
Viskozita (<i>Viscosity</i>)	kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹	1.72e-05
Hmotnostná difúzivita (<i>Mass Diffusivity</i>)	m ² ·s ⁻¹	kinetic-theory
Absorpčný koeficient (<i>Absorption Coefficient</i>)	m ⁻¹	0
Koeficient rozptylu (<i>Scattering Coefficient</i>)	m ⁻¹	0
Fázová funkcia rozptylu (<i>Scattering Phase Function</i>)		isotropic
Lomový index (<i>Refractive index</i>)	-	0

(1) – vid' tab. 4.6

Vlastnosti jednotlivých zložiek v zmesi boli skopírované z knižnice materiálov programu Fluent a zostali nezmenené. Zložky CaCO₃ a CaO sa nachádzali v knižnici materiálov pod typom *fluid*. Toto obmedzenie nemalo žiadny vplyv na simuláciu, keďže boli v zmesi *mixture-gas-solid* nakoniec nastavené ako pevné častice (*Solid Species*). Vstupujúce častice do výpočtovej domény s obsahom CaCO₃, nástrek bol nazvaný *caco3-injection* a bol definovaný ako materiál typu *Combusting Particle*. Jeho nastavenie je zobrazené v tab 4.4.:

Tab. 4.4 Vlastnosti nástreku caco3-injection

Anglicky	Jednotka	Hodnota
Hustota (<i>Density</i>)	kg·m ⁻³	2700
Merná tepelná kapacita (<i>Specific Heat</i>)	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	856
Latentné teplo (<i>Latent Heat</i>)	J·kg ⁻¹	0
Teplota vyparovania (<i>Vaporization Temperature</i>)	K	400
Podiel prchavej zložky (<i>Volatile Component Fraction</i>)	%	1e-20
Binárna difúzivita (<i>Binary Diffusivity</i>)	m ² ·s ⁻¹	5.6e-05
Referenčný tlak difúzivity (<i>Diffusivity Ref. Pressure</i>)	Pa	101325
Emisivita častice (<i>Particle Emissivity</i>)	-	0.9
Koeficient rozptylu častice (<i>Particle Scattering Factor</i>)	-	0.9
Koeficient narastania (<i>Swelling Coefficient</i>)	-	1
Spáliteľná zložka (<i>Combustible Fraction</i>)	%	100
Reakčné teplo pohltené pevnou fázou (<i>React. Heat Fraction Absorbed by Solid</i>)	%	30
Model devolatilizácie (<i>Devolatilization Model</i>)	s ⁻¹	50
Model spaľovania (<i>Combustion Model</i>)		multiple-surface-reactions; Composition Dependent Specific Heat

4.2.4. Nastavenie fyzikálnych modelov

Použité modely vo Fluente sú zapísané v tab. 4.5. Pre jednoduchosť sú ponechané iba anglické ekvivalenty.

Tab. 4.5 Použité modely vo Fluente

Názov modelu	Voľba nastavenia
Energy	Yes
Viscous Model	k-ε Realizable Near-Wall Treatment: Scalable Wall Functions
Radiation Model	Discrete Ordinates (DO) 10 Energy Iterations per Radiation Iteration
Species Model	Species Transport Reactions: Volumetric, Particle Surface Turbulence-Chemistry Interaction: Finite-Rate/Eddy-Dissipation Options: Inlet Diffusion, Diffusion Energy Source, Full Multicomponent Diffusion, Thermal Diffusion
Discrete Phase Model (DPM)	Interaction with Continuous Phase 10 Continuous Phase Iterations per DPM iteration Max. Number of Steps: 50000 Step Length Factor: 5 Physical Models: Particle Radiation Interaction

Pozn.: Ostatné možnosti a hodnoty zostali nezmenené.

Nastavenie reakcie je zobrazené samostatne v tab. 4.6. Pre jednoduchosť sú ponechané iba anglické ekvivalenty

Tab. 4.6 Nastavenie reakcie

Model	Hodnota
Total Number of Reactions	1
Mixture	mixture-gas-solid
Reaction Type	Particle Surface
Reaction Stoichiometry	Reactants CaCO ₃ 1
	Products CaO 1
	CO ₂ (*) 1
Arrhenius Equation	Pre-Exponential Factor 4.0670e+10
	Activation Energy [J·kmol ⁻¹] 2.9739e+06
	Thermal Exponent 0
Particle Surface Reaction	Diffusion Rate Constant 5e-13
	Effectiveness Factor 1

(*)Rate Exponent je nastavený ako 1

Bližšie nastavenie DPM je zobrazené samostatne v tabuľke 4.7.

Tab. 4.7 Nastavenie nástreku raw-meal obsahujúci CaCO₃

Názov nastavenia		Voľba/Hodnota
Injection Type		Surface
Release from:		inlet
Particle Type		Combusting
Material		caco3-injection
Diameter Distribution		Uniform
Devolatizing Species		H ₂ O
Point Properties	Diameter [m]	1e-05
	Temperature [K]	293
	Velocity Magnitude [m·s ⁻¹]	9.0
	Total Flow Rate [kg·s ⁻¹]	2.5e-04
	Scale Flow Rate by Face Area	Yes
	Inject Using Face Normal Direction	Yes
Physical Models	Drag law	spherical
Turbulent Dispersion	Stochastic Tracking	Yes
	Discrete Random Walk Model	Yes
	Number of Tries	5
	Time Scale Constant	0.15
Multiple Reactions;	CaO	0
Species Mass Fractions	CaCO ₃	1

4.2.5. Výber model reagujúcej častice

Ako model reprezentujúci časticu podliehajúcu nekatalytickej heterogénnej reakcii bol zvolený model **Multiple-Surface Reactions**.

Zvolený model reagujúcej častice sa líši od modelu SCM [9, 11, 12] tým, že nepočíta s úbytkom veľkosti reakčnej plochy ani so zmenšujúcim sa priemerom častice. Fluent poskytuje celkovo 4 rôzne riadiace modely častice, ktoré môžu reprezentovať reagujúci materiál typu *Combusting Particle*. Sú nimi:

- *Diffusion Limited Reaction* – nevhodný pre kalcináciu, pretože difúzia nie je jediný mechanizmus, ktorý obmedzuje rýchlosť reakcie (viď predchádzajúce kapitoly).
- *Kinetics/Diffusion Limited Reaction*: Názov modelu napovedá, že je správne ho použiť, keďže rýchlosť kalcinácie je obmedzená zároveň kinetikou a difúziou., avšak použitie tohto modelu je nevhodné pre simuláciu kalcinácie vo Fluente, pretože si vyžaduje prítomnosť oxidantu v reakcii – žiadny oxidant sa kalcinácie nezúčastňuje.
- *Intrinsic*: poskytuje možnosť zakomponovania parametrov pre komplexnosť štruktúry častice (porozita, zakrivenie pórov, špecifický povrch a ďalšie).
- *Multiple-Surface Reactions*

4.3. Vytvorenie UDF

V kapitole 3 boli zhrnuté najpoužívanejšie matematické modely, ktoré sú používané v oblasti simulovania kalcinácie vápenca a dostatočne reprezentujú skutočný priebeh.

Vytvorená UDF pozostávala s nasledujúcich predpokladov:

- Reakčná kinetika je riešená empirickou rovnicou pre kalcináciu (rov. 2.17) namiesto Arrheniovej rovnice (rov. 2.14).
- Vplyv odporu voči difúzii CO₂ naprieč časticou, ktorý kladie vrstva CaO, je zahrnutý pomocou rovnic 2.21-2.25.
- Reakcia je uvažovaná ako ustálená.
- Reakcia je v režime difúzne-limitujúcom.

5. Riešenie výpočtového modelu

V prvej výpočtovej časti predloženej diplomovej práce bola vykonaná analýza senzibility výpočtu, aby bolo možné popísať správanie sa použitých modelov pri zmene vstupných parametrov a okrajových podmienok. Porovnávacou veličinou bol stupeň konverzie reakcie vyjadrený rov. 5.1

$$X_{konv} = 1 - \frac{C_{CaCO_3}}{C_{CaCO_3,0}} \quad (5.1)$$

Koncentrácie $CaCO_3$ boli vypočítané v zvolených rovinách YZ v rozstupe po 0,1 m medzi sebou na ose x. Vyčíslené boli ako hmotnostné vážené priemery. Výsledky boli exportované z Fluentu do komerčného tabuľkového procesoru Excel. Okrem koncentrácií $CaCO_3$ boli exportované teplota, rýchlosť prúdenia, tlak a rýchlosť chemickej reakcie.

V druhej výpočtovej časti bol vypočítaný a porovnaný vypočítaný stupeň konverzie reakcie s experimentálne nameranými hodnotami z dizertačnej práce [11].

V tretej výpočtovej časti bol vyskúšaný vlastný časticový model, ktorý vychádzal z predpokladov o SCM (viď kap. 3.3)

5.1. Nastavenie numerického riešiča a metódy výpočtu

Riešič v programe *ANSYS Fluent* bol nastavený ako *Pressure-Based*, formulácia rýchlosti v absolútnom tvare. Simulácia bola riešená v ustálenom stave. Vplyv gravitačného zrýchlenia bol zahrnutý do výpočtu v x-ovom smere osi reaktoru.

Nastavenie metódy výpočtu vo *Fluente* je zobrazené v tab. 5.1. Pre jednoduchosť sú ponechané iba anglické ekvivalenty.

Tab. 5.1 Nastavenie metódy výpočtu

Nastavenie	Voľba
Pressure-Velocity Coupling Scheme	Simple
Gradient	Least Squares Cell Based
Pressure	Second Order
Momentum	Second Order Upwind
Turbulent Kinetic Energy	Second Order Upwind
Turbulent Dissipation Rate	First Order Upwind
H2O	Second Order Upwind
O2	Second Order Upwind
CO2	Second Order Upwind
Energy	Second Order Upwind
Discrete Ordinates	Second Order Upwind
High Order Term Relaxation	0.25 (flow variables only)

Nastavenie numerického riešiča zobrazuje tab. 5.2.

Tab. 5.2 Nastavenie riešiča

Nastavenie	Voľba
Riešič (<i>Solver</i>)	<i>Pressure-Based</i>
Vyjadrenie rýchlosti	Absolútne (<i>Absolute</i>)
Typ prúdenia	Ustálené (<i>Steady</i>)
Gravitačné zrýchlenie	9.80665 m·s ⁻² (v smere osi x)

5.2. Voľba vstupných parametrov a okrajových podmienok

Pred spustením výpočtu je nutné, aby boli nastavené okrajové podmienky.

Výpočtová doména bola ohraničená 3 charakteristickými okrajovými podmienkami na 3 rovinách. Nimi boli s odpovedajúcim nastavením:

- Vstup (názov *inlet*) – mass-flow-inlet
- Výstup (*outlet*) – pressure-outlet
- Stena (*wall*) – wall

5.2.1. Vstupy pre analýzu senzibility výpočtu

V tab. 5.3 je zobrazené zloženie obidvoch fáz, ktoré vstupujú do reaktoru.

Tab. 5.3 Zloženie fáz na vstupe do IPFR-IFRF v hmotnostných zlomkoch

Zložka	Skupenstvo	Hmotnostný podiel [-]
H ₂ O	Plynné	0.095
O ₂	Plynné	0.050
CO ₂	Plynné	0.140
N ₂	Plynné	0.715(*)
CaCO ₃	Pevné	1.000
CO ₂	Pevné	0.000

(*) najzastúpenejšia zložka (*bulk species*) sa do okna s nastavením okrajových podmienok nezadáva, pretože jej hodnota je automaticky dopočítaná, aby hmotnostný podiel plynných zložiek bol rovný 1 (0.715 = 1 – 0.095 – 0.05 – 0.14).

V tab. 5.4 sú zobrazené okrajové podmienky pre teplotu, tlak, rýchlosť a turbulenciu vstupujúcej plynnej fázy do reaktoru.

Tab. 5.4 Okrajové podmienky pre plynnú fázu na vstupe

Veličina	Jednotka	Hodnota
T _g	K	1273
p _g (*)	Pa	101325
\dot{m}_g	kg·s ⁻¹	0.01258
Turbulent ratio	%	5
d _H	m	0.08

(*) absolútny tlak

V tab. 5.5 sú zobrazené okrajové podmienky pre teplotu, hmotnostný prietok, vstupnú rýchlosť častíc a priemer častíc.

Tab. 5.5 Okrajové podmienky pre pevnú fázu

Veličina	Jednotka	Hodnota
T_p	K	293
\dot{m}_p	kg/s	2.5e-04
v_p	m/s	9
d_p	m	1.0e-05

Pozn.: Tieto okrajové podmienky sa nastavujú v Discrete Phase → Injections

Hodnoty v tab. 5.3-5.5 tvoria základné nastavenie s názvom set-00. Celkovo bolo vykonaných 8 výpočtov, ktoré tvorili citlivostnú analýzu. Ďalších 7 nastavení výpočtov je zobrazených v tab. 5.6.

Tab. 5.6 Menené okrajové podmienky v analýze senzibility výpočtu

Nastavenie	Menená veličina	Jednotka	Hodnota	
			Pôvodná	Zmenená
set-00	-	-	-	-
set-01	v_p	m/s	9	20
set-02	v_p	m/s	9	1
set-03	T_p	K	1273	300
set-04	d_p	m	1.0e-05	2.5e-05
set-05	d_p	m	1.0e-05	5.0e-05
set-06	\dot{m}_p	kg/s	2.5e-04	5.0e-04
set-07	\dot{m}_p	kg/s	2.5e-04	2.5e-03

Je možné predpokladať, že kinetické parametre majú na kalcináciu významný vplyv. Porovnávanie reakčnej kinetiky bolo uskutočnené pri použití okrajových podmienok z nastavenia set-00. Boli porovnávané zmeny účinnosti povrchových reakcií, η za predpokladu zachovania rovnakých kinetických parametrov v predvolenom nastavení.

Tab. 5.7 Menená účinnosť povrchových reakcií

Nastavenie	Menená veličina	Jednotka	Hodnota	
			Pôvodná	Zmenená
set-08	η	-	1	0.9
set-09	η	-	1	0.8
set-10	η	-	1	0.7
set-11	η	-	1	0.5

Údaje o aktivačnej energii a frekvenčnom faktore z rôznych experimentov boli porovnané s dopočítanými kinetickými parametrami, ktoré vychádzajú z modelov vytvorených Silcoxom et al [9]. Pre spustenie chemických reakcií vo Flunte je nutné, aby chemickú kinetiku popísali koeficienty Arrheniovej rovnice.

5.2.2. Vstupy pre parametrickú štúdiu

Vstupmi pre parametrickú štúdiu boli hodnoty, ktoré boli prevzaté z experimentu [11]. Celkovo bolo uskutočnených 6 výpočtov. V tejto výpočtovej časti boli menené nasledujúce okrajové podmienky:

- Prietok plynu
- Obsah zložiek O₂, CO₂, H₂O a N₂ v prúde plynu
- Teplota plynu
- Hmotnostný prietok častíc so 100% obsahom CaCO₃

Menené okrajové podmienky sú zobrazené v tab. 5.8.

Tab. 5.8 Nastavenie experimentov [20]

Parameter	Jednotka	Kalcinácia					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
V_g	m^3/h	35,1	31,1	22,0	21,0	22,0	28,3
O_2	obj. %	5	5	5	5	5	5
CO_2	obj. %	14	14	14	14	19	8,5
H_2O	obj. %	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
T_g	°C	1000	1100	1200	1350	1200	1200
m_{CaCO_3}	g/h	900	900	600	600	600	600

5.3. Kritériá pre vyhodnotenie výpočtu

Je potrebné zdôrazniť, že pre správne posúdenie výsledkov z výpočtu je potrebné, aby boli najprv nastavené vhodné kritériá:

- Konvergenčné kritériá pomocou reziduí
- Monitorovanie T , v , C_{CaCO_3}
- Hmotnostná bilancia
- Energetická bilancia

Odporúčané konvergenčné kritériá pomocou reziduí firmou ANSYS (tab. 5.9) boli použité pre riešený problém procesu kalcinácie vápenca v modeli reaktoru IPFR-IFRF.

Tab. 5.9 Konvergenčné kritériá - reziduá

Nastavenie	Voľba
Kontinuitae	10^{-3}
Energia	10^{-6}
Zložky	10^{-5}

Monitorovanie vývoja teploty, T a rýchlosti, v v priebehu výpočtu bolo v bodoch na ose modelu reaktora, na ose x so súradnicami [0.3, 0.6, 1.6] a boli vykresľované každú iteráciu do grafu. Ustálené hodnoty v týchto bodoch slúžili ako dôkaz či sa dané veličiny v zvolených bodoch ešte vyvíjali alebo už ustálili. Body boli vybrané v tých miestach tak, aby pokryli miesta, v ktorých bol uskutočnený odber vzoriek a miesta, kde sa vyvíjal rýchlostný profil prúdenia.

Kontrola hmotnostnej a energetickej bilancie pre celý model reaktoru bola vykonaná po skončení výpočtu analytickým výpočtom, ktorý je zobrazený v rovniciach ABXC. S pomocou funkcie *Flux Reports* vo Fluente boli hmotnosné a entalpické toky vyčíslené a sú zobrazené v tab. X. Podľa odporúčaní firmou ANSYS je dostačujúce, keď odchýlka od analytického predpokladu je na úrovni 2 %.

5.4. Výstup z výpočtu

Výsledky z každého výpočtu obsahovali údaje, ktoré znázorňovali:

- Teplotný profil
- Tlakový spád
- Rýchlostný profil
- Koncentráciu CaCO_3
- Konverzný faktor
- Stenovú funkciu y^+

Dáta boli exportované cez Surface Integral Report (SIR) alebo Flux Report (FR) v rámci Fluentu. Graficky v CFD Post

5.5. Použité softvérové a hardvérové vybavenie

Procesor: Intel® Core™ i5-3210 CPU @ 2.50 GHz

Počet jadier (vlákien): 4 (8)

Pamäť: 6,00 GB

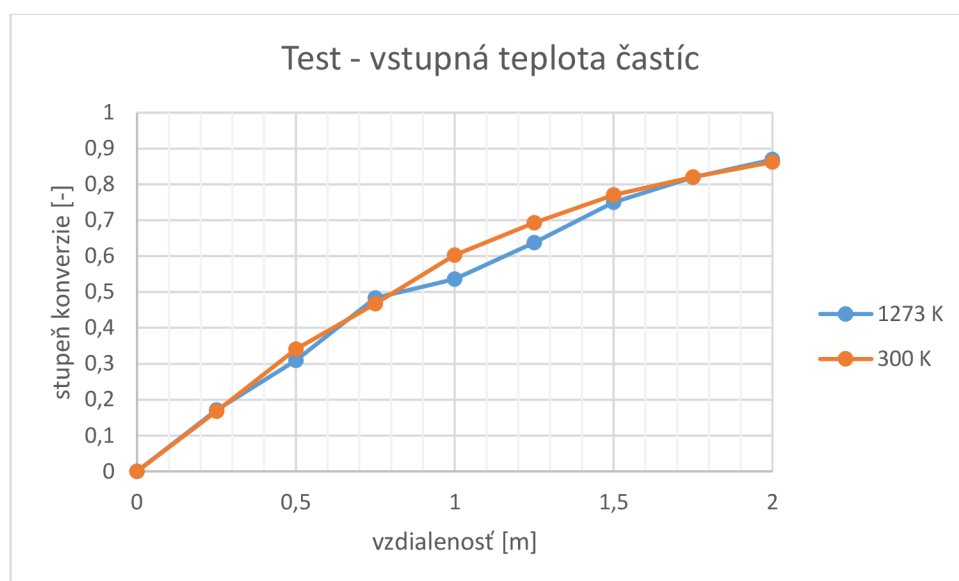
Typ OS: Windows 10, 64-bit

6. Prezentácia výsledkov

V tejto kapitole sú prezentované výsledky z analýzy senzibility výpočtu a výsledky z výpočtov podľa experimentálnych nastavení C1-C6, ktoré sú porovnané s nameranými hodnotami konverzie CaCO_3 z experimentu M. Mohra [11].

6.1. Analýza senzibility výpočtu

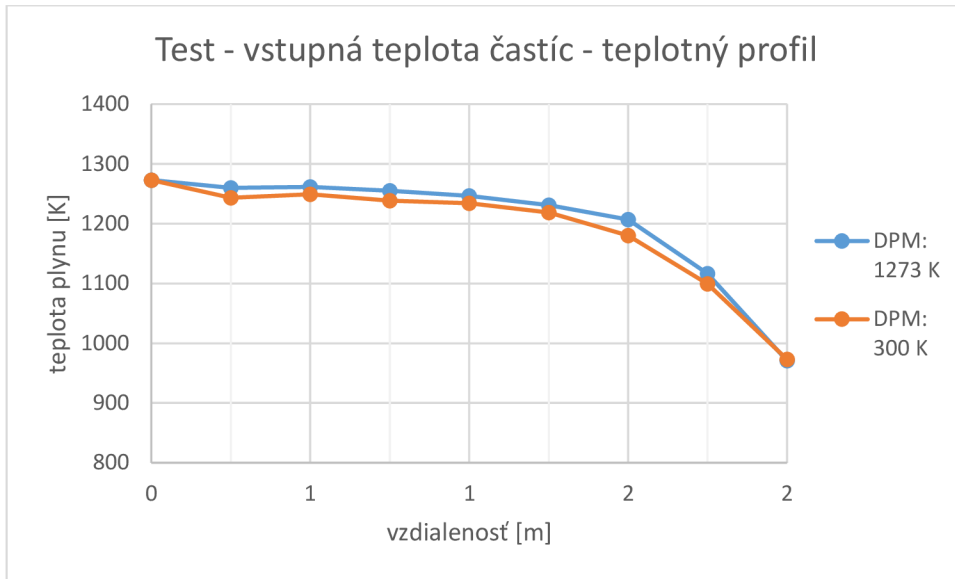
Výpočet dopočítal približne po 3000 iteráciách, konvergenčné kritériá boli splnená pre energiu, zložky, ale nie pre kontinuitu. Rýchlosť, teplota a tlak boli monitorované v 3 vybraných bodoch na ose reaktoru. Po 1800 iteráciách boli hodnoty monitorovaných veličín ustálené a ďalej sa nemenili. Bolo rozhodnuté, že výpočet je vhodné zastaviť.



Obr. 6.1 Vplyv vstupnej teploty častíc na stupeň konverzie

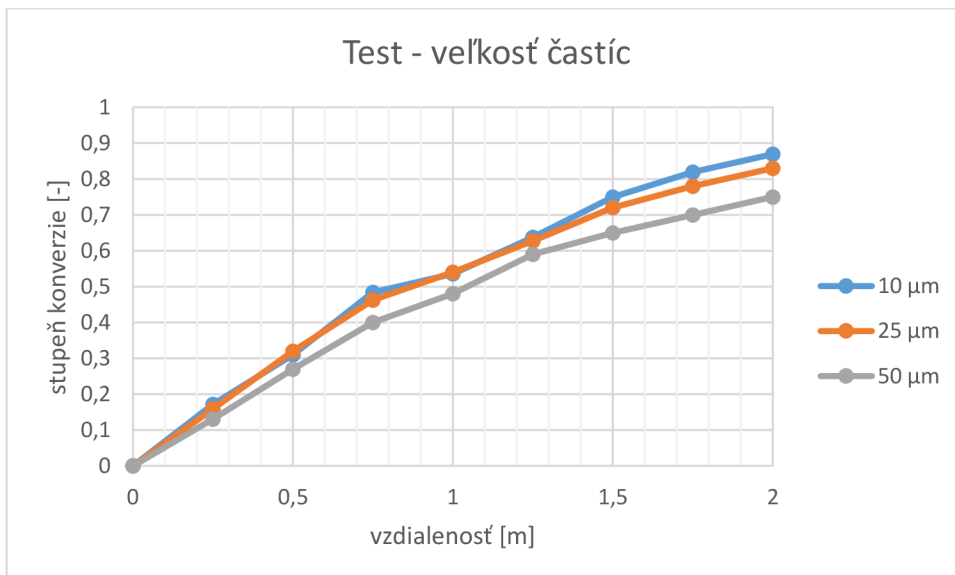
Vplyv vstupnej teploty častíc na stupeň konverzie bol pozorovaný v teste set-03. Výsledky sú zobrazené v grafe na obr. 6.1. Vstupná teplota prúdiaceho plynu bola nastavená na 1273 K. Bol pozorovaný minimálny rozdiel na stupni konverzie, kde teploty vstupujúcich častíc boli 1273 K (set-00) a 300 K (set-03). Častice boli zahriate na teplotu okolia veľmi rýchlo a neprejavil sa tak rozdiel na priebehu reakcie.

Teplotný profil z výpočtov set-00 a set-03 je zobrazený v grafe na obr. 6.2.

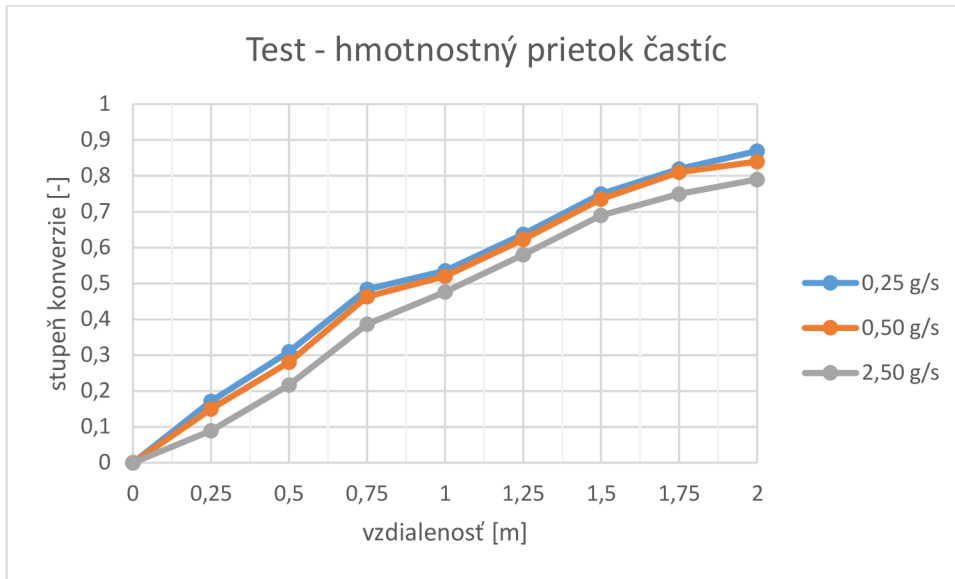


Obr. 6.2 Teplotný profil plynu pre testy set-00 a set-03

Ako bolo predpokladané podľa rovnice 3.1, so zväčšujúcim priemerom sa síce reakčný povrch jednej častice zväčšuje s druhou mocninou, ale zároveň je hmotnosť reaktantu vyššia v jednej častici. Pri zachovaní hmotnostného prietoku častíc sa hmota reaktantu rozloží do menšieho počtu väčších častíc. Potom je celkový reakčný povrch väčších častíc menší ako celkový povrch menších častíc. Potvrdil sa predpoklad, že je potrebný dlhší čas, aby sa reagujúci CaCO_3 z väčších častíc vyčerpával.

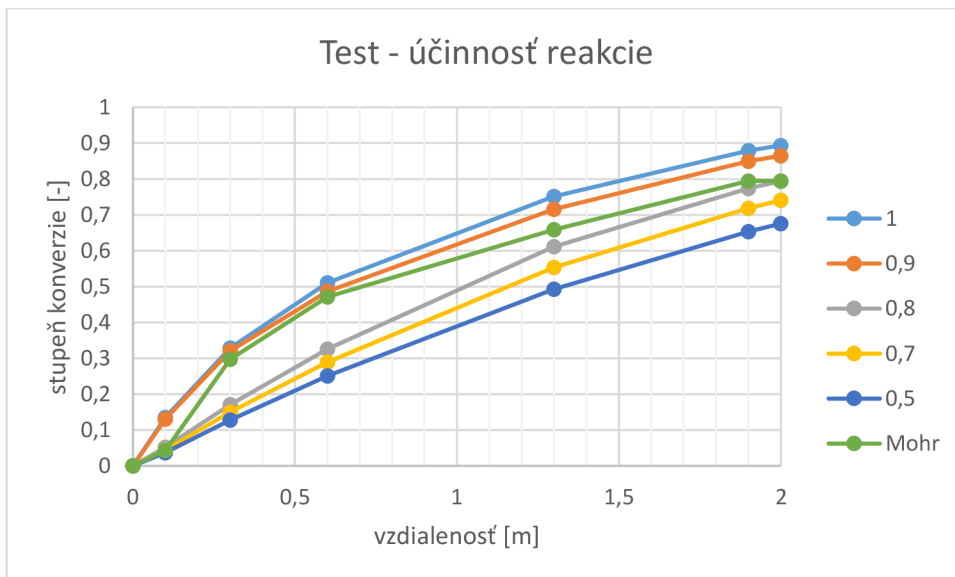


Obr. 6.3 Vplyv veľkosti častíc na stupeň konverzie



Obr. 6.4 Vplyv hmotnostného prietoku častíc na stupeň konverzie

Ďalej bol pozorovaný vplyv hmotnostného prietoku častíc na stupeň konverzie. Výpočty mali nastavené prietoky na 0,25; 0,50 a 2,50 g/s. Bolo predpokladané, že so zvyšujúcim sa hmotnostným prietokom častíc bude klesať stupeň konverzie. Väčšie množstvo reaktantu si vyžaduje väčšie množstvo tepla na úplnú premenu. Pretože bolo odobrané väčšie množstvo tepla z okolia, teplota okolia a zároveň častíc bola nižšia. To viedlo k spomaleniu reakcie.



Obr. 6.5 Vplyv účinnosti reakcie na stupeň konverzie

Ako posledná bol pozorovaný vplyv účinnosti η na stupeň konverzie. Celkovo 5 výpočtov bolo porovnaných. Na obrázku ukazuje graf vývoj stupňa konverzie pri účinnostiach 1 až 0,5. Podľa rovnice (3.1) je zrejmé, že so znižujúcou účinnosťou bude rýchlosť reakcie klesať, čo by sa malo prejavovať na nižšom stupni konverzie v danom

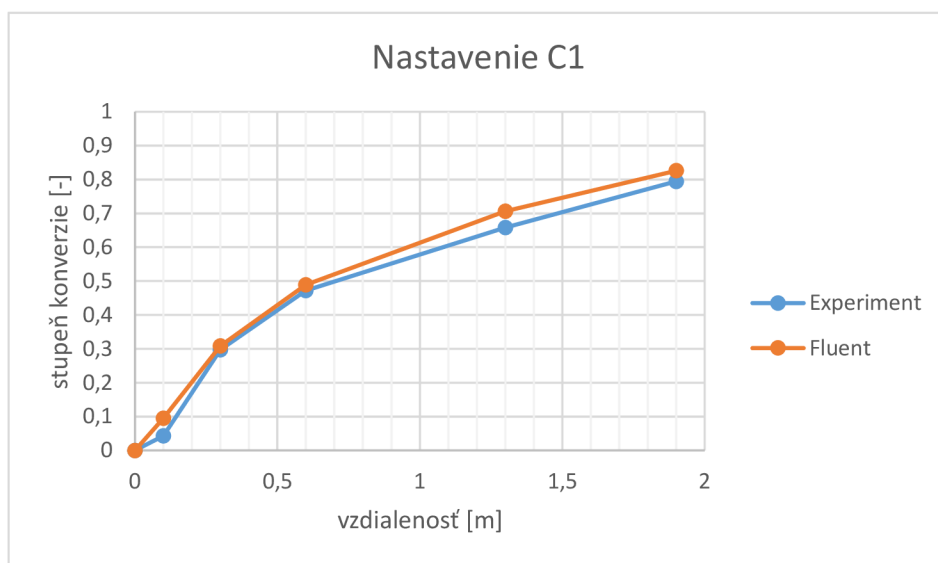
mieste. Tento predpoklad sa potvrdil. Pri porovnaní sa účinnosť 0,9 najviac podobá výsledkom experimentu M. Mohra na skutočnom reaktore.

6.2. Simulácia experimentov C1-C6

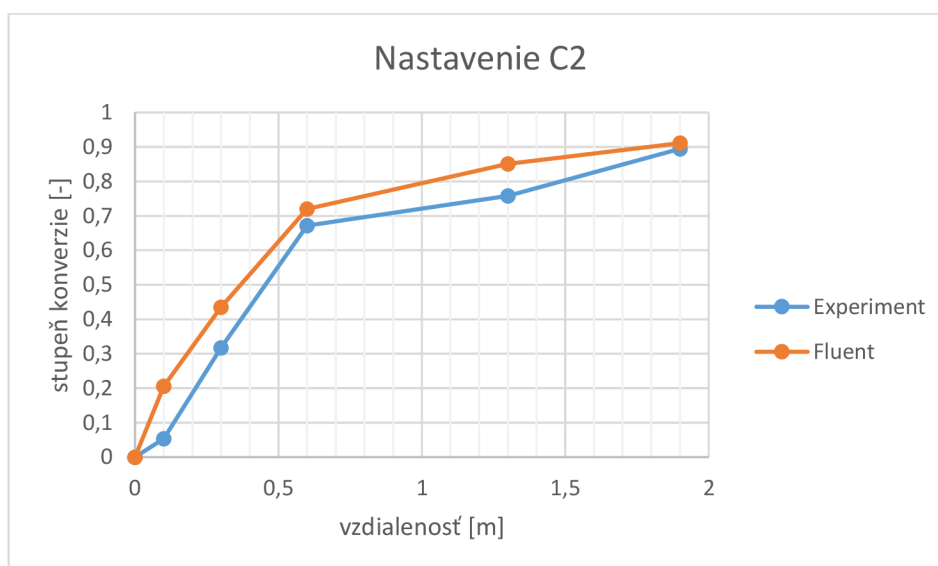
Použité rozmery častíc v nasledujúcich simuláciách vychádzajú z údajov v dizertačnej práci M. Mohra [11] a publikácie Mikulčiča et al. [12]. Častice boli rozdelené podľa veľkosti pri použití Rosin-Rammlerovej distribúcie s parameter rozloženia o veľkosti $n = 0,653$, stredným priemer častíc $d' = 10,68 \mu\text{m}$.

Údaje o distribúcii veľkosti častíc, ktoré sa zadávajú do Fluentu pre nastavenie DPM modelu, boli zvolené podľa Mikulčič et al., aby boli konzistentné s nastavením ich výpočtu. Najmenší priemer bol $d_{min} = 0,1 \mu\text{m}$, najväčší priemer bol $d_{max} = 62,93 \mu\text{m}$.

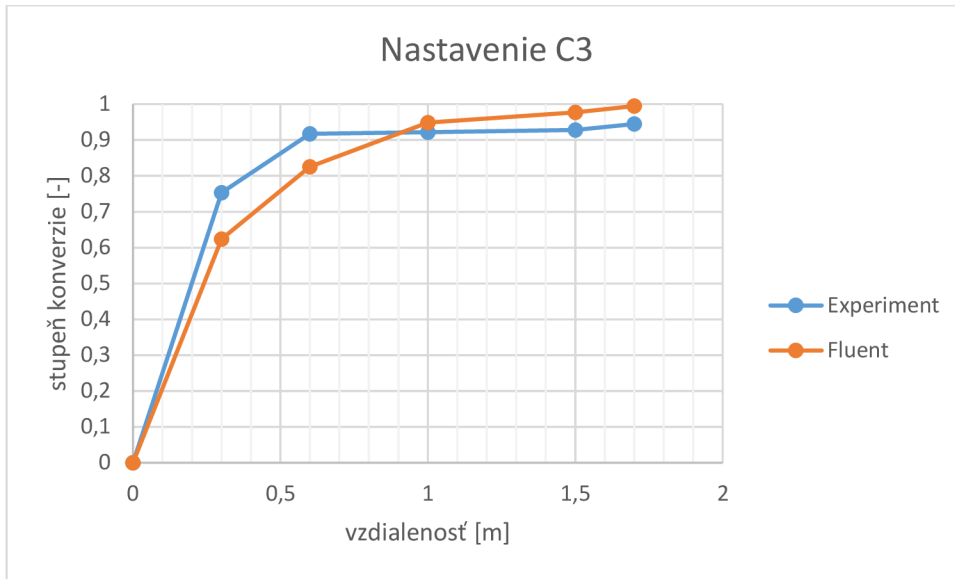
Výsledky zo simulácie experimentov C1-C6 sú zobrazené v grafoch na obr. 6.6-6.11.



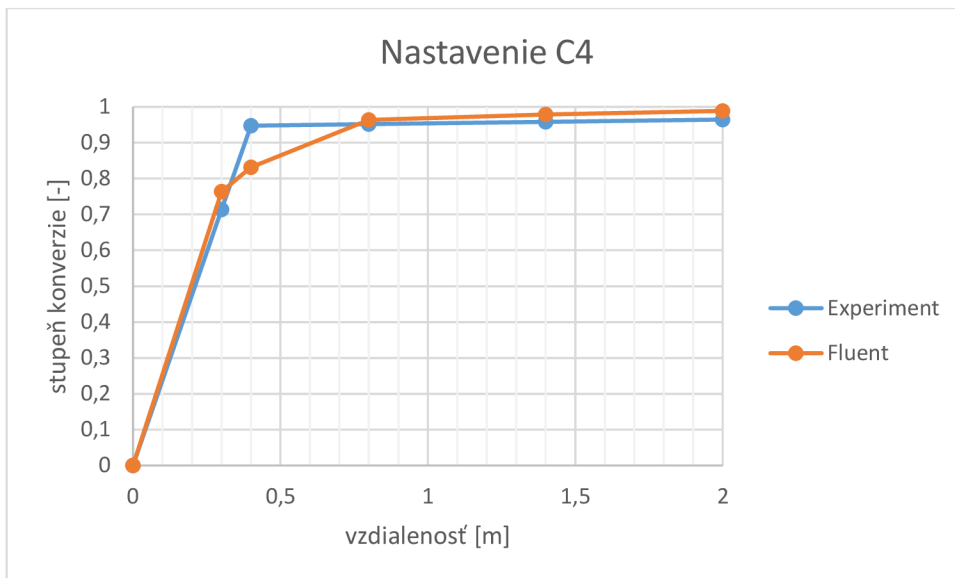
Obr. 6.6 Vývoj stupňa konverzie pri nastavení C1



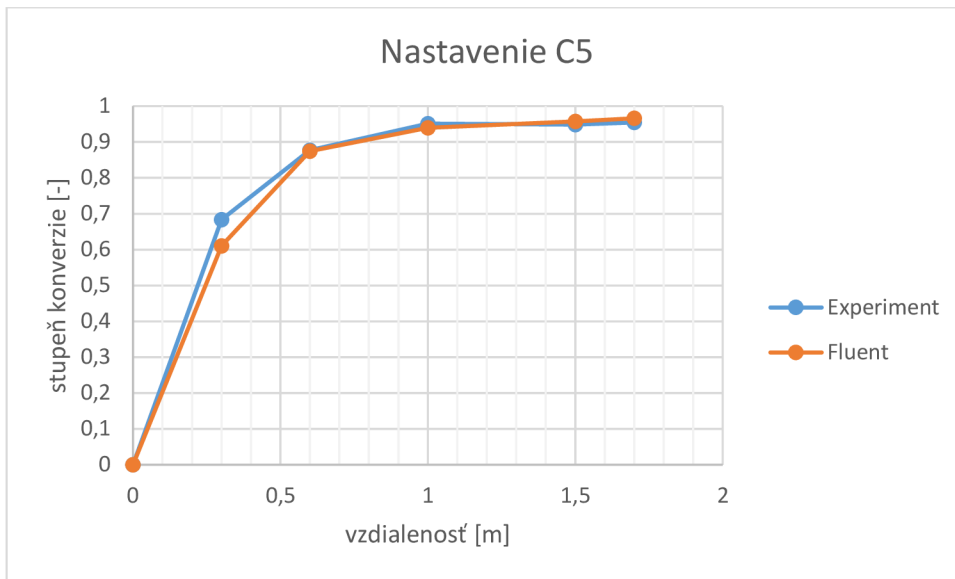
Obr. 6.7 Vývoj stupňa konverzie pri nastavení C2



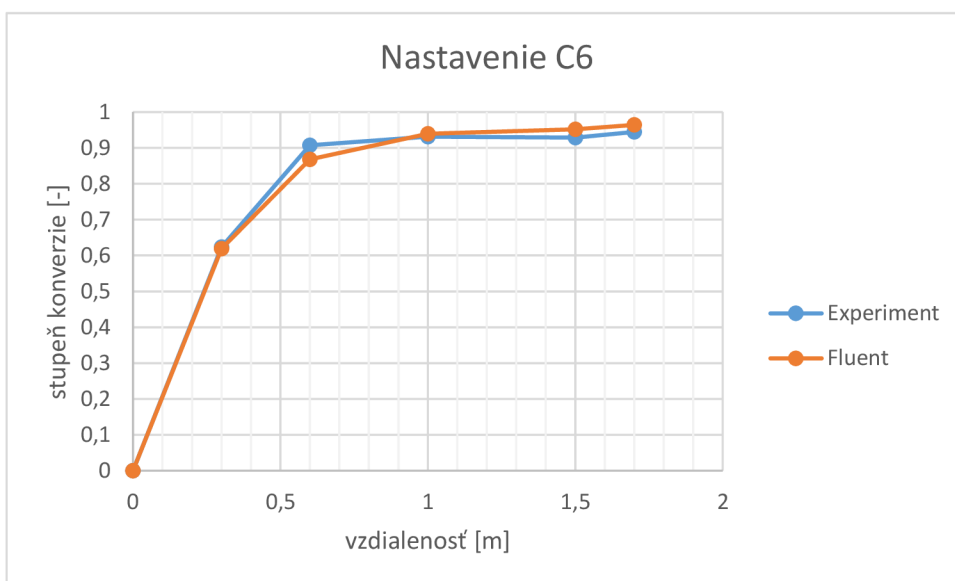
Obr. 6.8 Vývoj stupňa konverzie pri nastavení C3



Obr. 6.9 Vývoj stupňa konverzie pri nastavení C4



Obr. 6.10 Vývoj stupňa konverzie pri nastavení C5



Obr. 6.11 Vývoj stupňa konverzie pri nastavení C6

Výsledky z experimentu na IPFR v dizertačnej práci boli zobrazené iba v grafoch a presné hodnoty spolu so štatistickými údajmi o výsledkoch neboli dostupné [11]. Mediány nameraných hodnôt boli porovnané s výsledkami CFD výpočtov.

7. Diskusia

Model spaľovanej častice MSR vo Fluente je porovnateľný svojou formuláciou s PCM bez úbytku. Vnútro časticovú difúziu CO₂ zohľadňuje pomocou konštanty C1 v rovnici 3.3, ak je Arrheniova rovnica iného než 0-tého stupňa (viď kap. 3). Konštantu C1 je vhodné určiť experimentálne, ak to experimentálne údaje dovoľujú. Vplyv konštanty C1 na výpočet bol posudzovaný, avšak vyčíslenie konštanty prinášalo veľkú neistotu vo výpočte, ktorá nebola zanedbateľná. Z dostupných údajov z literatúry [11] ju nebolo možné určiť jednoznačne.

Výhodou MSR je jeho jednoduchosť, pretože postačujú údaje o veľkosti častíc, vstupnej rýchlosti častíc, hmotnostný prietok a teplota pre spustenie výpočtu. Na druhú stranu vplyv poréznej vrstvy CaO na rýchlosť reakcie je opomenutá. Táto skutočnosť nie je zanedbateľná pri vyhodnotení prípadných rozdielnych výsledkov simulácií v tejto práci s výsledkami Dr. Mohra [11] a Míkulčiča et al. [12].

Výsledky z výpočtov C1-C6 sú porovnané s mediánom hodnôt z experimentálnych meraní. Pre bližšie porovnanie výsledkov simulácie a výsledkov experimentu by boli potrebné úplné údaje či už z dizertačnej práce [11] alebo z odborného článku [12], ktoré v čase vypracovávania predloženej diplomovej práce neboli dostupné.

Napriek tomu, že je model MSR jednoduchší, použitie malých častíc viedlo k porovnateľným výsledkom. Je dôležité zdôrazniť, že v skutočnej častici o priemere 10 μm je spomaľujúci vplyv difúzie CO₂ malý. Ak by boli použité v modeli použité častice s veľkosťou rádovo 0,1 až 1 mm, tento rozdiel by nemal byť zanedbaný. V takom prípade by bolo nutné, aby bol model MSR rozšírený o vplyv vnútro časticovej difúzie alebo vytvoriť kompletne nový model spaľovania vo Fluente.

Z grafov na obr. 6.6-6.11 je možné poznamenať, že s použitím jednoduchšieho modelu MSR bolo možné dosiahnuť výsledkov, ktoré sa približovali k nameraným hodnotám z experimentu v dizertačnej práci [11].

V experimentálnej časti predloženej diplomovej práce sa podarilo dokázať, že Intrinsic Combustion Model vo Fluente nie je vhodný pre vystihnúť priebehu kalcinácie v častici, ako bolo predpokladané. Nedostatkom tohto modelu je, že reagujúca látka, v prípade kalcinácie je to CaCO₃, sa musí najprv uvoľniť z častice ako prchavá látka, čo nespĺňa základné predpoklady pre nekatalytické dekompozičné reakcie. Intrinsic Combustion Model vo Fluente je vhodný pre oxidatívne reakcie, kedy sa z častice uvoľňuje prchavá, reagujúca zložka. Vhodným použitím tohto modelu je spaľovanie uhlia.

8. Záver

Cieľom diplomovej práce bolo vytvoriť model dekarbonizácie vápenca, implementovať ho do CFD nástroja ANSYS Fluent a otestovať na modeli skutočného reaktoru. Žiadaný model vychádzal z predpokladov pre Shrinking Core Model (SCM).

V úvodných častiach práce je pozornosť venovaná teoretickému rozboru kalcinácie z pohľadu reakčnej kinetiky kalcinácie, spusteniu reakcie a difúzií CO_2 . Tieto poznatky boli využité na vytvorenie výpočtového modelu. Teoretický úvod je zakončený staťou o matematických modeloch pre nekatalytické reakcie v časticiach.

Pre výpočet priebehu kalcinácie vápenca bolo zvolené výpočtové modelovanie, konkrétne výpočtová dynamika prúdenia pomocou metódy konečných objemov. Bol vytvorený model reaktoru. Model geometrie bol vytvorený ako priestorový a reprezentoval vnútornú časť reaktoru, v ktorom prebiehal experiment. Prúd bol tvorený CO_2 , O_2 , H_2O a N_2 . Pevné častice reprezentujúce vápenec boli tvorené čistým CaCO_3 .

Použitý model bol otestovaný a overený analýzou senzibility a parametrickou štúdiou. Parametrická štúdia prebehla na základe dostupných informácií o experimentálnom skúmaní kalcinácie v IPFR-IFRF, kde porovnávacím faktorom bol stupeň konverzie reakcie v miestach, kde boli odoberané vzorky počas experimentu

Porovnávacím faktorom medzi simulovaným priebehom kalcinácie a experimentálnymi hodnotami z dizertačnej práce M. Mohra bol stupeň konverzie reakcie. Výsledky simulácie mohli byť porovnané s experimentom iba so strednou hodnotou stupňa konverzie intervalu spoľahlivosti 95 %, pretože údaje o štatistickom vyhodnotení neboli dostupné. Výsledky štúdií v tejto práci boli kvalitatívne porovnané s výsledkami v odbornej publikácii od Mikulčič et al. a vykazovali vysokú podobnosť. Táto podobnosť nemohla byť porovnaná kvantitatívne, pretože presné údaje zo simulácie zverejnenej publikácie neboli dostupné v čase písania diplomovej práce.

Prínosom predloženej diplomovej práce je systémový súbor pre správne nastavenie simulačného programu Fluent tak, aby bolo možné vystihnúť kalcinačný proces pri použití modelu MSR. Doplnený je o UDF, ktorá vychádza z predpokladov pre model SCM a zároveň je reakčná kinetika riešená pomocou empirickej rovnice pre kalcináciu. Tieto poznatky môžu slúžiť k ďalšej práci v oblasti výpočtovej dynamiky prúdenia.

9. Zoznam použitých zdrojov

- [1] *Deployment of CCS in the cement industry | Global Carbon Capture and Storage Institute* [online]. [vid. 2017-05-05]. Dostupné z: <http://www.globalccsinstitute.com/publications/deployment-ccs-cement-industry>
- [2] *Thermal decomposition of the Group 2 carbonates and nitrates* [online]. [vid. 2017-05-24]. Dostupné z: <http://www.chemguide.co.uk/inorganic/group2/thermstab.html>
- [3] PERRY, Robert H. a GREEN. *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. 8th Edition. New York: McGraw-Hill, 2008. ISBN 978-0-07-142294-9.
- [4] STANMORE, B. R. a P. GILOT. Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology* [online]. 2005, **86**(16), 1707–1743. ISSN 0378-3820. Dostupné z: [doi:10.1016/j.fuproc.2005.01.023](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.023)
- [5] LEVENSPIEL, Octave. *Chemical reaction engineering*. B.m.: John Wiley & Sons, 1999. ISBN 0-471-25424-X.
- [6] DENNIS, J. S. a A. N. HAYHURST. the effect of CO₂ on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds. *Chemical Engineering Science* [online]. 1987, **42**(10), 2361–2372. ISSN 0009-2509. Dostupné z: [doi:10.1016/0009-2509\(87\)80110-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80110-0)
- [7] INGRAHAM, T. R. a P. MARIER. Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* [online]. 1963, **41**(4), 170–173. ISSN 1939-019X. Dostupné z: [doi:10.1002/cjce.5450410408](https://doi.org/10.1002/cjce.5450410408)
- [8] *Effect of carbon dioxide pressure on the rate of decomposition of calcite (CaCO₃)* [online]. [vid. 2017-09-25]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150626a004>
- [9] SILCOX, Geoffrey D., John C. KRAMLICH a David W. PERSHING. Mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO₃ and Ca(OH)₂ particles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1989, **28**(2), 155–160. ISSN 0888-5885.
- [10] HILLS, A. W. D. The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate. *Chemical Engineering Science* [online]. 1968, **23**(4), 297–320. ISSN 0009-2509. Dostupné z: [doi:10.1016/0009-2509\(68\)87002-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(68)87002-2)
- [11] MOHR, Markus. *Numerische Simulation der simultanen Reaktion von Kalkstein und Kohle bei der Zementherstellung*. Bochum, Germany, 2001. Ph.D. Thesis. University of Ruhr.
- [12] MIKULČIĆ, Hrvoje, Eberhard von BERG, Milan VUJANOVIĆ, Peter PRIESCHING, Reinhard TATSCHL a Neven DUIĆ. Numerical analysis of cement calciner fuel efficiency and pollutant emissions. *Clean Technologies and*

- Environmental Policy* [online]. 2013, **15**(3), 489–499. ISSN 1618-954X, 1618-9558. Dostupné z: doi:10.1007/s10098-013-0607-5
- [13] MIKULČIĆ, Hrvoje, Milan VUJANOVIĆ, Dimitris K. FIDAROS, Peter PRIESCHING, Ivica MINIĆ, Reinhard TATSCHL, Neven DUIĆ a Gordana STEFANOVIĆ. The application of CFD modelling to support the reduction of CO₂ emissions in cement industry. *Energy* [online]. 2012, **45**(1), The 24th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy, ECOS 2011, 464–473. ISSN 0360-5442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2012.04.030
- [14] DAI, Peng, Belén GONZÁLEZ a John S. DENNIS. Using an experimentally-determined model of the evolution of pore structure for the calcination of cycled limestones. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2016, **304**, 175–185. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2016.06.068
- [15] RASHIDI, Nor Adilla, Mustakimah MOHAMED a Suzana YUSUP. The Kinetic Model of Calcination and Carbonation of Anadara Granosa. *International Journal Of Renewable Energy Research*. 2012, **2**(3), 497–503. ISSN 1309-0127.
- [16] HIRSCHFELDER, J. O., R. B. BIRD a E. L. SPOTZ. The transport properties of gases and gaseous mixtures. *Chemical Reviews*. 1949, **44**(1), 205–231. ISSN 0009-2665.
- [17] CUSSLER, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. B.m.: Cambridge University Press, 2009. 3rd. ISBN 978-0-521-87121-1.
- [18] HIRSCHFELDER, J. O., C. F. CURTISS a R. B. BIRD. *Molecular theory of gases and liquids* [online]. New York: Wiley, 1955 [vid. 2017-04-28]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1955.120178311/abstract>
- [19] KENNEY, Ben, Mikelis VALDMANIS, Craig BAKER, J. G. PHAROAH a Kunal KARAN. Computation of TPB length, surface area and pore size from numerical reconstruction of composite solid oxide fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources* [online]. 2009, **189**(2), 1051–1059. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.145
- [20] YUAN, Jinliang a Bengt SUNDÉN. On mechanisms and models of multi-component gas diffusion in porous structures of fuel cell electrodes. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [online]. 2014, **69**, 358–374. ISSN 0017-9310. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.032
- [21] HAUSSENER, Sophia, Patrick CORAY, Wojciech LIPIŃSKI, Peter WYSS a Aldo STEINFELD. Tomography-Based Heat and Mass Transfer Characterization of Reticulate Porous Ceramics for High-Temperature Processing. *Journal of Heat Transfer* [online]. 2009, **132**(2), 023305-023305-9. ISSN 0022-1481. Dostupné z: doi:10.1115/1.4000226
- [22] BERSON, Arganthaël, Hae-Won CHOI a Jon G. PHAROAH. Determination of the effective gas diffusivity of a porous composite medium from the three-dimensional

- reconstruction of its microstructure. *Physical Review E* [online]. 2011, **83**(2), 026310. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevE.83.026310
- [23] SUWANWARANGKUL, R., E. CROISSET, M. W. FOWLER, P. L. DOUGLAS, E. ENTCHEV a M. A. DOUGLAS. Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan–Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode. *Journal of Power Sources*. 2003, **122**(1), 9–18.
- [24] WEBB, Stephen W. a Karsten PRUESS. The Use of Fick's Law for Modeling Trace Gas Diffusion in Porous Media. *Transport in Porous Media* [online]. 2003, **51**(3), 327–341. ISSN 0169-3913, 1573-1634. Dostupné z: doi:10.1023/A:1022379016613
- [25] ZHAO, Feng, Tad J. ARMSTRONG a Anil V. VIRKAR. Measurement of O₂-N₂ Effective Diffusivity in Porous Media at High Temperatures Using an Electrochemical Cell. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2003, **150**(3), A249–A256. ISSN 0013-4651, 1945-7111. Dostupné z: doi:10.1149/1.1540156
- [26] SAASTAMOINEN, Jaakko, Toni PIKKARAINEN, Antti TOURUNEN, Marko RÄSÄNEN a Timo JÄNTTI. Model of fragmentation of limestone particles during thermal shock and calcination in fluidised beds. *Powder Technology* [online]. 2008, **187**(3), 244–251. ISSN 0032-5910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2008.02.016

10. Zoznam použitých skratiek a symbolov

Skratky

CAE	Computed-Aided Engineering
CFD	Computational Fluid Dynamics
FZ	Fickov zákon
HW	Hardvér
IFRF	International Flame Research Foundation
IPFR	Isothermal Plug Flow Reactor
MKO	Metóda konečných objemov
NSR	Navier-Stokesove rovnice
SW	Softvér

Chemické prvky a molekuly

CO ₂	Oxid uhličitý
O ₂	Kyslík
N ₂	Dusík
H ₂ O	Voda
SO _x	Oxidy síry
NO _x	Oxidy dusíka
NH ₃	Amoniak
CaCO ₃	Uhlícitan vápenatý
CaO	Oxid uhličitý
Ca(OH) ₂	Hydroxid vápenatý
CaSO ₄	Síran vápenatý
CaCN ₂	Kyanid vápenatý

Symboly

a	Počet molov zložky A	[-]
A	Zložka A	[-]
A	Veľkosť medzifázovej plochy	[m ²]
A	Frekvenčný faktor	[rôzne]
A_p	Veľkosť povrchu častice	[m ²]
b	Počet molov zložky B	[-]
B	Zložka B	[-]
$c_{CO_2}^{eq}$	Koncentrácia CO ₂ v rovnovážnom stave	[kg·m ⁻³]
c_p	Merná tepelná kapacita	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
$c_{p,p}$	Merná tepelná kapacita častice	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
$C_{1,r}$	Konštanta difúznej rýchlosti	[rôzne]
C_{Ag}	Koncentrácia zložky A v plyne	[kg·m ⁻³]
d_{pore}	Priemer pórov	[m]

$D_{0,r}$	Koeficient rýchlosti difúzie pre reakciu r	[rôzne]
$D_{CO_2}^t$	Vnútro časticová difúzivita CO_2 v cylindrických póroch	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_e	Efektívna difúzivita	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_{ij}	Binárna difúzivita	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_K	Knudsenova difúzivita	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
E_r	Aktivačná energia	$[J \cdot mol^{-1}]$
Δh_{evap}	Merná entalpia vyparovania	$[J \cdot kg^{-1}]$
ΔH_R^0	Zmena reakčnej entalpie	$[kJ \cdot mol^{-1}]$
J_{CO_2}	Molárny tok difundujúceho CO_2 medzifázovou plochou	$[mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}]$
k_B	Boltzmannova konštanta	$[m^2 \cdot kg \cdot K^{-1} \cdot s^{-2}]$
k_D	Faktor rýchlosti dekompozície	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}]$
k_{ch}	Rýchlosť chemickej reakcie	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
K_{ep}	Rovnovážna konštanta	[-]
K_{ep}	Rovnovážna konštanta	[-]
Kn	Knudsenovo číslo	[-]
m_{evap}	Hmotnostný tok vyparenej vody	
m_p	Hmotnosť častice	[kg]
M	Molekulová hmotnosť	$[kg \cdot mol^{-1}]$
N_r	Zdanlivý rád reakcie r	[-]
p	Absolútny tlak	[Pa]
p_{CO_2}	Parciálny tlak CO_2	[Pa]
$p_{CO_2}^{eq}$	Parciálny tlak CO_2 v rovnovážnom stave (dekompozičný tlak)	[Pa]
p_u	Okolitý parciálny tlak plynnej povrchovej zložky	[Pa]
Q_i	Výsledný tepelný prietok	[W]
Q_{kond}	Tepelný výkon pre kondukciiu	[W]
Q_{konv}	Tepelný výkon pre konvekciu	[W]
Q_R	Tepelný výkon pre reakciu	[W]
Q_V	Tepelný výkon pre vyparovanie	[W]
r	Počet molov zložky R	[-]
R	Zložka R	[-]
R	Počiatočný polomer častice	[m]
R	Univerzálna plynová konštanta	$[J \cdot kg^{-1} \cdot mol^{-1}]$
$\mathcal{R}_{j,r}$	Rýchlosť reakcie povrchovej zložky j na jednotku povrchu	$[kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
$\bar{\mathcal{R}}_{j,r}$	Úbytok reagujúcich povrchových zložiek j v častici	$[kg \cdot s^{-1}]$
$\mathcal{R}_{kin,r}$	Rýchlosť kinetickej reakcie r	[rôzne]
s	Počet molov zložky S	[-]
S	Zložka S	[-]
t	čas	[s]
T_g	Teplota plynu	[K]
T_p	Teplota častice	[K]

T_∞	Teplota plynu v okolí častice	[K]
x	jednorozměrná difúzní cesta	[m]
X	Hmotnostný podíl složky	[-]
X_{konv}	Stupeň konverze reakce	[-]
y^+	Hodnota y^+	[-]
Y_j	Hmotnostný podíl povrchové složky j v častici	[-]

Grécke symboly

α_p	Koeficient prestupu tepla	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
β	Teplotný koeficient	[-]
η_r	Účinnosť reakcie r	[-]
ϕ	Faktor zakrivenosti pórov	[-]
ε/k_B	Lennard-Jonesov potenciál	[K]
ε_p	Emisivita častice	[-]
λ	Priemerná voľná difúzní cesta plynu	[m]
ρ	Hustota	[kg·m ⁻³]
σ	Stephan-Boltzmannova konštanta	[W·m ⁻² ·K ⁻⁴]
σ_{ij}	Priemer zrážok	[Å]
Ω	Kolízny integrál	[-]
τ	Porozita	[-]
τ	Čas potrebný na kompletnú premenu reaktantov v častici	[s]