

# Model matematyczny dysocjacji termicznej kulistego ziarna wapienia z uwzględnieniem skurczu

## Część 2. Algorytm numeryczny obliczeń

### Mathematical model of thermal dissociation of spherical limestone grain with regard to shrinkage

#### Part 2. Numerical algorithm of calculation

#### 1. Wprowadzenie

Proces dekarbonatyzacji pojedynczego ziarna wapienia możemy podzielić na dwa okresy. Pierwszy okres to nagrzewanie ziarna od temperatury początkowej do temperatury, w której rozpoczyna się proces dekarbonatyzacji. Drugi okres to dekarbonatyzacja. Modelem matematycznym jest równanie różniczkowe Fouriera-Kirchhoffa z danymi warunkami początkowymi i brzegowymi oraz warunkiem zgodności na froncie reakcji. Wyprowadzenie równań znajduje się w (4). Niniejsza praca jest kontynuacją prac (3), (2). Rozważane są podobne równania, ale w innej geometrii tj. w układzie współrzędnych sferycznych, nieco inne warunki brzegowe, a ponadto został uwzględniony skurcz warstwy wapna po dekarbonatyzacji. W oparciu o przedstawiony algorytm został napisany program komputerowy, a przeprowadzone symulacje potwierdziły trafność przyjętych rozwiązań. Algorytm numeryczny jest pewnym wariantem metody śledzenia frontu. Omówienie wyników przeprowadzonych symulacji komputerowych znajduje się w pracy (4).

#### 2. Układ równań modelu – faza nagrzewania

Dla prostoty przyjmujemy, że kulka wapienia o promieniu  $s_0$  otoczona jest cienką warstwą wapna grubości  $l - s_0$ . Rozważamy następujące zagadnienie początkowo brzegowe

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_2}{\partial \tau}(\tau, r) = a_2 \left( \frac{\partial^2 T_2}{\partial r^2}(\tau, r) + \frac{2}{r} \frac{\partial T_2}{\partial r}(\tau, r) \right), \quad r \in (0, s_0), \tau > 0, \\ \frac{\partial T_1}{\partial \tau}(\tau, r) = a_1 \left( \frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2}(\tau, r) + \frac{2}{r} \frac{\partial T_1}{\partial r}(\tau, r) \right), \quad r \in (s_0, l), \tau > 0, \\ \frac{\partial T_2}{\partial r}(\tau, 0) = 0, \\ T_2(\tau, s_0) = T_1(\tau, s_0) \\ T_1(\tau, l) = T_{ot}(\tau) \\ T_2(0, r) = T_0(r) \quad r \in (0, s_0), \\ T_1(0, r) = T_0(r) \quad r \in (s_0, l). \end{array} \right. \quad [1]$$

#### 1. Introduction

The thermal dissociation of spherical limestone grain consists of two periods: period of heating and period of thermal decomposition [see (4)]. Mathematical model of each phase is suitable differential initial-boundary value problem (Fourier--Kirchhoff equations with boundary conditions, initial condition and consistence condition on reaction front of thermal decomposition of limestone), and in the second phase additionally the differential equation which determines the position of reaction front [see (4)]. To solve these equations the implicit difference scheme is applied. This paper continues the results from (3) and (2). We consider similar equations, but geometry of domain of this equations is different. Additionally we take into account the shrinkage of the layer of lime. We describe construction of this scheme and effective method of solving algebraic equations on each time step. The results of the computer simulations are presented in (4).

#### 2. The system of equations of the model – period of heating

For simplicity we assume the ball of limestone with radial  $s_0$  is surrounded with thin film of lime with thickness  $l - s_0$ . We consider the following initial-boundary value problem

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_2}{\partial \tau}(\tau, r) = a_2 \left( \frac{\partial^2 T_2}{\partial r^2}(\tau, r) + \frac{2}{r} \frac{\partial T_2}{\partial r}(\tau, r) \right), \quad r \in (0, s_0), \tau > 0, \\ \frac{\partial T_1}{\partial \tau}(\tau, r) = a_1 \left( \frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2}(\tau, r) + \frac{2}{r} \frac{\partial T_1}{\partial r}(\tau, r) \right), \quad r \in (s_0, l), \tau > 0, \\ \frac{\partial T_2}{\partial r}(\tau, 0) = 0, \\ T_2(\tau, s_0) = T_1(\tau, s_0) \\ T_1(\tau, l) = T_{ot}(\tau) \\ T_2(0, r) = T_0(r) \quad r \in (0, s_0), \\ T_1(0, r) = T_0(r) \quad r \in (s_0, l). \end{array} \right. \quad [1]$$

Na odcinku  $[0, l]$  wprowadzamy rodzinę węzłów przestrzennych  $r_i = ih$  ( $i = 0, 1, \dots, n$ ), gdzie  $h := l/n$ ,  $n$  jest ustaloną liczbą naturalną,  $n \geq 2$  i do tego zbioru dołączamy punkt  $s_0$  jako dodatkowy węzeł. Ustalamy krok czasowy  $k > 0$  i wprowadzamy węzły czasowe  $\tau_\mu = \mu k$  dla  $\mu \in N$ . Przyjmujemy, że  $s_0$  leży między węzłami  $r_m$  i  $r_{m+1}$  dla  $m < n - 1$  a zatem punkt ten można zapisać w postaci  $s_0 = r_m + ph$  dla pewnego  $p \in (0, 1)$ . Symbolem  $T_{2,j}^{(\mu)}$  oznaczamy przybliżoną wartość funkcji  $T_2$  w punkcie  $(\tau_\mu, r_j)$ , symbolem  $T_{1,j}^{(\mu)}$  oznaczamy przybliżoną wartość funkcji  $T_1$  w punkcie  $(\tau_\mu, r_j)$ , a symbolem  $Q^{(\mu)}$  przybliżoną wartość temperatury w punkcie  $s_0$ . W węzłach  $r_i$  dla  $i = 1, \dots, n - 1$  równanie (1) aproksymujemy niejawnym schematem różnicowym z krokiem czasowym  $k > 0$ . W węźle  $r_m$  utożsamiamy pochodne przestrzenne rzędu pierwszego i drugiego funkcji  $T_2$  z pochodnymi wielomianu interpolacyjnego rozpiętego na węzłach  $(r_{m-1}, T_{2,m-1}^{(\mu+1)})$ ,  $(r_m, T_{2,m}^{(\mu+1)})$ ,  $(s_0, Q^{(\mu+1)})$ , w węźle  $r_{m+1}$  utożsamiamy pochodne przestrzenne rzędu pierwszego i drugiego funkcji  $T_1$  z pochodnymi wielomianu interpolacyjnego rozpiętego na węzłach  $(s_0, Q^{(\mu+1)})$ ,  $(r_{m+1}, T_{1,m+1}^{(\mu+1)})$ ,  $(r_{m+2}, T_{1,m+2}^{(\mu+1)})$ , a w węźle  $s_0$  utożsamiamy pochodne przestrzenne rzędu pierwszego i drugiego funkcji niewiadomej z pochodnymi wielomianu interpolacyjnego rozpiętego na węzłach  $(r_m, T_{2,m}^{(\mu+1)})$ ,  $(s_0, Q^{(\mu+1)})$ ,  $(r_{m+1}, T_{1,m+1}^{(\mu+1)})$ . W pozostałych węzłach aproksymujemy pochodne rzędu pierwszego i drugiego funkcji niewiadomych ilorazami centralnymi rzędu drugiego. Po uwzględnieniu warunków brzegowych, na każdym poziomie czasowym  $\tau_\mu = \mu k$  otrzymujemy układ równań:

$$\begin{cases} T_{2,0}^{(\mu+1)} - T_{2,1}^{(\mu+1)} = 0, \\ \omega_{2,i}^l T_{2,i-1}^{(\mu+1)} + \omega_{2,i}^c T_{2,i}^{(\mu+1)} + \omega_{2,i}^r T_{2,i+1}^{(\mu+1)} = T_{2,i}^{(\mu)} \quad (i = 1, 2, \dots, m-1), \\ \omega_{2,m}^l T_{2,m-1}^{(\mu+1)} + \omega_{2,m}^c T_{2,m}^{(\mu+1)} + \omega_{2,m}^r Q^{(\mu+1)} = T_{2,m}^{(\mu)}, \\ \omega_{s_0}^l T_{2,m}^{(\mu+1)} + \omega_{s_0}^c Q^{(\mu+1)} + \omega_{s_0}^r T_{1,m+1}^{(\mu+1)} = Q^{(\mu)}, \\ \omega_{1,m+1}^l Q^{(\mu+1)} + \omega_{1,m+1}^c T_{1,m+1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,m+1}^r T_{1,m+2}^{(\mu+1)} = T_{1,m+1}^{(\mu)}, \\ \omega_{1,i}^l T_{1,i-1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^c T_{1,i}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^r T_{1,i+1}^{(\mu+1)} = T_{1,i}^{(\mu)} \quad (i = m+2, \dots, n-1), \\ T_{1,n}^{(\mu+1)} = T_{ot}^{(\mu+1)} \end{cases} \quad [2]$$

z warunkiem początkowym

$$\begin{aligned} T_{2,i}^{(0)} &= T_0(r_i) \quad (i = 0, 1, \dots, m), \\ Q^{(0)} &= T_0(s_0) \\ T_{1,i}^{(0)} &= T_0(r_i) \quad (i = m+1, \dots, n), \end{aligned}$$

gdzie

$$\begin{aligned} T_{ot}^{(\mu+1)} &= T_{ot}(\tau_{\mu+1}) \\ \omega_{2,i}^l &= -a_2 \left( \frac{k}{h^2} - \frac{1}{r_i} \frac{k}{h} \right), \quad \omega_{2,i}^c = 1 + 2a_2 \frac{k}{h^2}, \quad \omega_{2,i}^r = -a_1 \left( \frac{k}{h^2} + \frac{1}{r_i} \frac{k}{h} \right) \\ \omega_{2,m}^l &= -a_2 \left( \frac{2k}{(1+p)h^2} - \frac{2}{r_m} \frac{(-pk)}{(1+p)h} \right), \\ \omega_{2,m}^c &= 1 - a_2 \left( \frac{2k}{-ph^2} - \frac{2}{r_m} \frac{(1-p)k}{(-ph)} \right), \\ \omega_{2,m}^r &= -a_2 \left( \frac{2k}{(1+p)ph^2} + \frac{2}{r_m} \frac{k}{(1+p)ph} \right), \end{aligned}$$

On the interval  $[0, l]$  we introduce nodal points  $r_i = ih$  ( $i = 0, 1, \dots, n$ ), where  $h := l/n$ ,  $n$  is fixed natural number,  $n \geq 2$  and to this set of points we add the point  $s_0$  as additional node. We set the time step  $k > 0$  and introduce time nodes  $\tau_\mu = \mu k$  for  $\mu \in N$ . We assume that  $s_0 \in (r_m, r_{m+1})$ ,  $m < n - 1$ , and in consequence of this we can write  $s_0$  in the form  $s_0 = r_m + ph$  for some  $p \in (0, 1)$ . We denote by  $T_{2,j}^{(\mu)}$  the approximate value of the function  $T_2$  in the point  $(\tau_\mu, r_j)$ ,  $T_{1,j}^{(\mu)}$  the approximate value of the function  $T_1$  in the point  $(\tau_\mu, r_j)$ ,  $Q^{(\mu)}$  the approximate value of temperature in the point  $s_0$ . In the nodes  $r_i$ ,  $i = 1, \dots, n - 1$  the problem (1) is approximated by implicate difference scheme with time step  $k > 0$ . First and second derivatives of the function  $T_2$  in the node  $r_m$  we identify with derivatives of Lagrange polynomial determined by points  $(r_{m-1}, T_{2,m-1}^{(\mu+1)})$ ,  $(r_m, T_{2,m}^{(\mu+1)})$ ,  $(s_0, Q^{(\mu+1)})$ . First and second derivatives of the function  $T_1$  in the node  $r_{m+1}$  we identify with derivatives of Lagrange polynomial determined by points  $(s_0, Q^{(\mu+1)})$ ,  $(r_{m+1}, T_{1,m+1}^{(\mu+1)})$ ,  $(r_{m+2}, T_{1,m+2}^{(\mu+1)})$ , and in the node  $s_0$  we identify first and second derivatives of unknown function by derivatives of Lagrange polynomial determined by points  $(r_m, T_{2,m}^{(\mu+1)})$ ,  $(s_0, Q^{(\mu+1)})$ ,  $(r_{m+1}, T_{1,m+1}^{(\mu+1)})$ . In the other nodes, first and second order derivatives we approximate by centered-difference quotient of the second order. Taking into account the boundary conditions and earlier approximations lead to the system of algebraic equations on each time level  $\tau_\mu = \mu k$ :

$$\begin{cases} T_{2,0}^{(\mu+1)} - T_{2,1}^{(\mu+1)} = 0, \\ \omega_{2,i}^l T_{2,i-1}^{(\mu+1)} + \omega_{2,i}^c T_{2,i}^{(\mu+1)} + \omega_{2,i}^r T_{2,i+1}^{(\mu+1)} = T_{2,i}^{(\mu)} \quad (i = 1, 2, \dots, m-1), \\ \omega_{2,m}^l T_{2,m-1}^{(\mu+1)} + \omega_{2,m}^c T_{2,m}^{(\mu+1)} + \omega_{2,m}^r Q^{(\mu+1)} = T_{2,m}^{(\mu)}, \\ \omega_{s_0}^l T_{2,m}^{(\mu+1)} + \omega_{s_0}^c Q^{(\mu+1)} + \omega_{s_0}^r T_{1,m+1}^{(\mu+1)} = Q^{(\mu)}, \\ \omega_{1,m+1}^l Q^{(\mu+1)} + \omega_{1,m+1}^c T_{1,m+1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,m+1}^r T_{1,m+2}^{(\mu+1)} = T_{1,m+1}^{(\mu)}, \\ \omega_{1,i}^l T_{1,i-1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^c T_{1,i}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^r T_{1,i+1}^{(\mu+1)} = T_{1,i}^{(\mu)} \quad (i = m+2, \dots, n-1), \\ T_{1,n}^{(\mu+1)} = T_{ot}^{(\mu+1)} \end{cases} \quad [2]$$

with initial conditions

$$\begin{aligned} T_{2,i}^{(0)} &= T_0(r_i) \quad (i = 0, 1, \dots, m), \\ Q^{(0)} &= T_0(s_0) \\ T_{1,i}^{(0)} &= T_0(r_i) \quad (i = m+1, \dots, n), \end{aligned}$$

where

$$T_{ot}^{(\mu+1)} = T_{ot}(\tau_{\mu+1})$$

$$\begin{aligned} \omega_{2,i}^l &= -a_2 \left( \frac{k}{h^2} - \frac{1}{r_i} \frac{k}{h} \right), \quad \omega_{2,i}^c = 1 + 2a_2 \frac{k}{h^2}, \quad \omega_{2,i}^r = -a_1 \left( \frac{k}{h^2} + \frac{1}{r_i} \frac{k}{h} \right) \\ \omega_{2,m}^l &= -a_2 \left( \frac{2k}{(1+p)h^2} - \frac{2}{r_m} \frac{(-pk)}{(1+p)h} \right), \\ \omega_{2,m}^c &= 1 - a_2 \left( \frac{2k}{-ph^2} - \frac{2}{r_m} \frac{(1-p)k}{(-ph)} \right), \\ \omega_{2,m}^r &= -a_2 \left( \frac{2k}{(1+p)ph^2} + \frac{2}{r_m} \frac{k}{(1+p)ph} \right), \end{aligned}$$

$$\omega'_{s_0} = -(pa_2 + (1-p)a_1) \left( \frac{2k}{ph^2} + \frac{2(p-1)k}{s_0 ph} \right),$$

$$\omega^c_{s_0} = 1 - (pa_2 + (1-p)a_1) \left( \frac{2k}{(p-1)ph^2} + \frac{2(2p-1)k}{s_0 p(p-1)h} \right),$$

$$\omega^r_{s_0} = -(pa_2 + (1-p)a_1) \left( \frac{2k}{(1-p)h^2} + \frac{2pk}{s_0(1-p)h} \right),$$

$$\omega'_{1,m+1} = -a_1 \left( \frac{2k}{(p-1)(p-2)h^2} + \frac{2(-k)}{r_{m+1}(p-1)(p-2)h} \right),$$

$$\omega^c_{1,m+1} = 1 - 2a_1 \left( \frac{2k}{(p-1)h^2} + \frac{2(-pk)}{r_{m+1}(p-1)h} \right),$$

$$\omega^r_{1,m+1} = -a_1 \left( \frac{2k}{(2-p)h^2} + \frac{2(1-p)k}{r_{m+1}(2-p)ph} \right),$$

$$\omega'_{1,i} = -a_1 \left( \frac{k}{h^2} - \frac{1k}{r_i h} \right), \quad \omega^c_{1,i} = 1 + 2a_1 \frac{k}{h^2}, \quad \omega^r_{1,i} = -a_1 \left( \frac{k}{h^2} + \frac{1k}{r_i h} \right).$$

Łącznie mamy  $(n+2)$  równań i  $(n+2)$  niewiadomych. Jeśli niewiadome zestawimy w wektor

$$\left( T_{2,0}^{(\mu+1)}, \dots, T_{2,m}^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)}, T_{1,m+1}^{(\mu+1)}, \dots, T_{1,n}^{(\mu+1)} \right)^T$$

o  $(n+2)$ -składowych, to macierz tego układu jest macierzą trójkątną

### 3. Układ równań modelu – dekarbonatyzacja

W momencie osiągnięcia temperatury początku dekarbonatyzacji wapieni  $T_{rc}$  pojawia się front reakcji termicznej dysocjacji, którego położenie w chwili  $\tau$  oznaczamy symbolem  $s(\tau)$ , przy czym  $s(0) = s_0$ . Przyjmujemy ponadto, że warstwa wapna kurczy się, a współczynnik kurczliwości  $\xi$  jest znany. Rozważamy problem

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_2}{\partial \tau}(\tau, r) = a_2 \left( \frac{\partial^2 T_2}{\partial r^2}(\tau, r) + \frac{2}{r} \frac{\partial T_2}{\partial r}(\tau, r) \right), \quad r \in (0, s(\tau)), \tau > 0, \\ \frac{\partial T_1}{\partial \tau}(\tau, r) = a_1 \left( \frac{1}{(1-\xi)^2} \frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2}(\tau, r) + \frac{2}{r(1-\xi)} \frac{\partial T_1}{\partial r}(\tau, r) \right), \quad r \in (s(\tau), \xi s(\tau) + (1-\xi)l), \tau > 0, \\ \frac{\partial T_2}{\partial r}(\tau, 0) = 0, \\ T_1(\tau, \xi s(\tau) + (1-\xi)l) = T_{\alpha}(\tau), \\ \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r}(\tau, s(\tau)) - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r}(\tau, s(\tau)) = \kappa(T_2(\tau, s(\tau))) \frac{ds}{d\tau}(\tau), \\ T_2(\tau, s(\tau)) = T_1(\tau, s(\tau)) \quad (= Q(\tau)), \\ \frac{ds}{d\tau}(\tau) = \omega(\tau) \frac{dp_g}{dr}(s(\tau)), \\ s(0) = s_0, \end{array} \right. \quad [3]$$

przy czym

$$k(u) := \rho_2(4\pi c_{p2}(T_{rc} - u) + 1000 \frac{\Delta H_T^0}{M_{CaCO_3}} g_c)$$

$$\omega(\tau) := - \frac{M_{CO_2} \gamma \Pi_1 \rho_g(s(\tau))}{439,7 R \eta \rho_2 g_c Q(\tau)}, \quad \Pi_1 \text{ jest przepuszczalnością właściwą}$$

wapienia po dysocjacji termicznej kalcytu,  $\gamma$  parametrem intensywności transportu ditlenku węgla,  $\eta = \eta(T) = \eta_{273} \frac{273+C}{T+C} \left( \frac{T}{273} \right)^{3/2}$

współczynnikiem lepkości dynamicznej ditlenku węgla,  $C = 254$

$$\omega'_{s_0} = -(pa_2 + (1-p)a_1) \left( \frac{2k}{ph^2} + \frac{2(p-1)k}{s_0 ph} \right),$$

$$\omega^c_{s_0} = 1 - (pa_2 + (1-p)a_1) \left( \frac{2k}{(p-1)ph^2} + \frac{2(2p-1)k}{s_0 p(p-1)h} \right),$$

$$\omega^r_{s_0} = -(pa_2 + (1-p)a_1) \left( \frac{2k}{(1-p)h^2} + \frac{2pk}{s_0(1-p)h} \right),$$

$$\omega'_{1,m+1} = -a_1 \left( \frac{2k}{(p-1)(p-2)h^2} + \frac{2(-k)}{r_{m+1}(p-1)(p-2)h} \right),$$

$$\omega^c_{1,m+1} = 1 - 2a_1 \left( \frac{2k}{(p-1)h^2} + \frac{2(-pk)}{r_{m+1}(p-1)h} \right),$$

$$\omega^r_{1,m+1} = -a_1 \left( \frac{2k}{(2-p)h^2} + \frac{2(1-p)k}{r_{m+1}(2-p)ph} \right),$$

$$\omega'_{1,i} = -a_1 \left( \frac{k}{h^2} - \frac{1k}{r_i h} \right), \quad \omega^c_{1,i} = 1 + 2a_1 \frac{k}{h^2}, \quad \omega^r_{1,i} = -a_1 \left( \frac{k}{h^2} + \frac{1k}{r_i h} \right).$$

In this system we have  $(n+2)$  equations with  $(n+2)$  unknowns. If we introduce the vector of unknowns

$$\left( T_{2,0}^{(\mu+1)}, \dots, T_{2,m}^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)}, T_{1,m+1}^{(\mu+1)}, \dots, T_{1,n}^{(\mu+1)} \right)^T$$

with  $(n+2)$ -components as written above, then the matrix of this system is tridiagonal.

### 3. The system of equations of the model – period of thermal dissociation

At the moment when the temperature  $T_{rc}$  is reached, appears reaction front of thermal dissociation in limestone, which position at the moment  $\tau$  we denote  $s(\tau)$ , and  $s(0) = s_0$ . Moreover, we assume that layer of lime is shrinked and linear shrinkage  $\xi$  is known. We consider the problem

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_2}{\partial \tau}(\tau, r) = a_2 \left( \frac{\partial^2 T_2}{\partial r^2}(\tau, r) + \frac{2}{r} \frac{\partial T_2}{\partial r}(\tau, r) \right), \quad r \in (0, s(\tau)), \tau > 0, \\ \frac{\partial T_1}{\partial \tau}(\tau, r) = a_1 \left( \frac{1}{(1-\xi)^2} \frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2}(\tau, r) + \frac{2}{r(1-\xi)} \frac{\partial T_1}{\partial r}(\tau, r) \right), \quad r \in (s(\tau), \xi s(\tau) + (1-\xi)l), \tau > 0, \\ \frac{\partial T_2}{\partial r}(\tau, 0) = 0, \\ T_1(\tau, \xi s(\tau) + (1-\xi)l) = T_{\alpha}(\tau), \\ \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r}(\tau, s(\tau)) - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r}(\tau, s(\tau)) = \kappa(T_2(\tau, s(\tau))) \frac{ds}{d\tau}(\tau), \\ T_2(\tau, s(\tau)) = T_1(\tau, s(\tau)) \quad (= Q(\tau)), \\ \frac{ds}{d\tau}(\tau) = \omega(\tau) \frac{dp_g}{dr}(s(\tau)), \\ s(0) = s_0, \end{array} \right. \quad [3]$$

where

$$k(u) := \rho_2(4\pi c_{p2}(T_{rc} - u) + 1000 \frac{\Delta H_T^0}{M_{CaCO_3}} g_c),$$

$$\omega(\tau) := - \frac{M_{CO_2} \gamma \Pi_1 \rho_g(s(\tau))}{439,7 R \eta \rho_2 g_c Q(\tau)}, \quad \Pi_1 \text{ is specific permeability of}$$

lime produced due to thermal decomposition of the limestone,  $\gamma$  is a parameter of carbon dioxide transport intensity,  $\eta = \eta(T) = \eta_{273} \frac{273+C}{T+C} \left( \frac{T}{273} \right)^{3/2}$

stand for dynamical viscosity of

stałą Sutherlanda dla ditlenku węgla [ $Pa \cdot s$ ]. Współczynnik liczbowy 0.4397 jest udziałem masowym ditlenku węgla w dekarbonizowanym węglanie wapnia. W strefie reakcji ciśnienie ditlenku węgla  $p_g$  dane jest równaniem

$$p_g(T) = p_N e^{\left( \frac{-\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \right)}, \quad [4]$$

gdzie

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta H_T^0}{T} &= \frac{0,0041868(T - 5497,66)(T - 5,63264)(8073,28 + T)}{T^2}, \\ \Delta S_T^0 &= 234,638 - \frac{523350}{T^2} - 0,0083736T - 10,76 \ln T, \end{aligned}$$

przy czym  $T$  jest temperaturą frontu reakcji,  $R = 8.3143 [K \cdot mol]$  stałą gazową. Pochodną  $\frac{dp_g}{dr}(s(\tau))$  wyliczamy korzystając ze związku

$$\frac{dp_g}{dr}(s(\tau)) = \frac{dp_g}{dT}(T_1(s(\tau))) \frac{dT_1}{dr}(s(\tau)) = \frac{dp_g}{dT}(Q(\tau)) \frac{dT_1}{dr}(s(\tau)) \quad [5]$$

Zakładamy ponadto, że współczynniki  $a_1, a_2, \lambda_1, \lambda_2$  są stałe.

#### 4. Algorytm numeryczny – faza zasadnicza

Faza zasadnicza obliczeń ma miejsce wtedy, gdy  $s(\mu) \in (r_m, r_{m+1})$  i  $0 < m < (n - 1)$ . Najpierw obliczamy położenie frontu  $s^{(\mu+1)}$  na poziomie  $\tau_{\mu+1}$  w postaci  $s^{(\mu+1)} = r_m + ph$ , gdzie  $p \in [0, 1)$ . Na skutek skurczu, węzły w warstwie wapna przemieszczają się i przyjmują położenie  $r_i^{(\mu+1)} = \xi s^{(\mu+1)} + (1 - \xi)r_i$  ( $i = m + 1, \dots, n$ ). Pochodne funkcji  $T_2$  w węzłach  $r_m$  i  $s^{(\mu+1)}$  odpowiednio drugiego i pierwszego rzędu utożsamiamy z pochodnymi wielomianu interpolacyjnego Lagrange'a wyznaczonego przez punkty  $(r_{m-1}, T_{2,m-1}^{(\mu+1)})$ ,  $(r_m, T_{2,m}^{(\mu+1)})$ ,  $(s^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)})$ . Pochodne rzędu drugiego funkcji  $T_2$  w pozostałych węzłach aproksymujemy ilorazami różnicowymi centralnymi rzędu drugiego. Pochodne funkcji  $T_1$  w węzłach  $s^{(\mu+1)}$  i  $r_{m+1}^{(\mu+1)}$  odpowiednio pierwszego i drugiego rzędu utożsamiamy z pochodnymi wielomianu interpolacyjnego Lagrange'a wyznaczonego przez punkty  $(s^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)})$ ,  $(r_{m+1}^{(\mu+1)}, T_{1,m+1}^{(\mu+1)})$ ,  $(r_{m+2}^{(\mu+1)}, T_{1,m+2}^{(\mu+1)})$  (patrz rysunek 1).

Pochodne rzędu pierwszego i drugiego funkcji  $T_1$  w pozostałych węzłach aproksymujemy ilorazami różnicowymi centralnymi rzędu drugiego, przy czym krok przestrzenny na skutek skurczu jest równy  $\xi$ . Po uwzględnieniu warunków brzegowych prowadzi to do układu równań:

$$\begin{cases} T_{2,0}^{(\mu+1)} - T_{2,1}^{(\mu+1)} = 0, \\ \omega_{2,i}^l T_{2,i-1}^{(\mu+1)} + \omega_{2,i}^c T_{2,i}^{(\mu+1)} + \omega_{2,i}^r T_{2,i+1}^{(\mu+1)} = T_{2,i}^{(\mu)} \quad (i = 1, 2, \dots, m-1), \\ \omega_{2,m}^l T_{2,m-1}^{(\mu+1)} + \omega_{2,m}^c T_{2,m}^{(\mu+1)} + \omega_{2,m}^r Q^{(\mu+1)} = T_{2,m}^{(\mu)}, \\ \omega_s^l T_{2,m-1}^{(\mu+1)} + \omega_s^l T_{2,m}^{(\mu+1)} + \omega_s^c Q^{(\mu+1)} + \omega_s^r T_{1,m+1}^{(\mu+1)} + \omega_s^{rr} T_{2,m+2}^{(\mu+1)} = P_s^{(\mu)}, [6] \\ \omega_{1,m+1}^l Q^{(\mu+1)} + \omega_{1,m+1}^c T_{1,m+1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,m+1}^r T_{1,m+2}^{(\mu+1)} = T_{1,m+1}^{(\mu)}, \\ \omega_{1,i}^l T_{1,i-1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^c T_{1,i}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^r T_{1,i+1}^{(\mu+1)} = T_{1,i}^{(\mu)}, \quad (i = m+2, \dots, n-1), \\ T_{1,n}^{(\mu+1)} = T_{of}^{(\mu+1)} \end{cases}$$

z warunkiem początkowym określonym przez rozkład temperatury po fazie wygrzewania, gdzie

carbon dioxide,  $C = 254$  Sutherland's constant for carbon dioxide, [ $Pa \cdot s$ ] dynamic viscosity of carbon dioxide in the temperature 273 K. The coefficient 0.4397 is a mass fraction of carbon dioxide in calcined calcium carbonate. The carbon dioxide pressure in the reaction front  $p_g$  is given by the formula:

$$p_g(T) = p_N e^{\left( \frac{-\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \right)}, \quad [4]$$

where

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta H_T^0}{T} &= \frac{0,0041868(T - 5497,66)(T - 5,63264)(8073,28 + T)}{T^2}, \\ \Delta S_T^0 &= 234,638 - \frac{523350}{T^2} - 0,0083736T - 10,76 \ln T, \end{aligned}$$

and  $T$  is the reaction front temperature,  $R = 8.3143 [K \cdot mol]$  is gas constant. The derivative  $\frac{dp_g}{dr}(s(\tau))$  is evaluated from formula

$$\frac{dp_g}{dr}(s(\tau)) = \frac{dp_g}{dT}(T_1(s(\tau))) \frac{dT_1}{dr}(s(\tau)) = \frac{dp_g}{dT}(Q(\tau)) \frac{dT_1}{dr}(s(\tau)) \quad [5]$$

Moreover, we assume that the coefficients  $a_1, a_2, \lambda_1, \lambda_2$  are constant.

#### 4. Numerical algorithm – essential phase of calculation

Essential phase concern a situation when  $s(\mu) \in (r_m, r_{m+1})$  and  $0 < m < (n - 1)$ . At first, we calculate a position of reaction front  $s^{(\mu+1)}$  on the time level  $\tau_{\mu+1}$  in the form  $s^{(\mu+1)} = r_m + ph$ , where  $p \in [0, 1)$ . Realization of this step we describe later. The nodes in a layer of lime are moved as a consequence of the shrinkage and take the position  $r_i^{(\mu+1)} = \xi s^{(\mu+1)} + (1 - \xi)r_i$  ( $i = m + 1, \dots, n$ ). First and second order derivatives of the  $T_2$  in nodes  $r_m$  and  $s^{(\mu+1)}$  we identify with derivatives of Lagrange polynomial determined by points  $(r_{m-1}, T_{2,m-1}^{(\mu+1)})$ ,  $(r_m, T_{2,m}^{(\mu+1)})$ ,  $(s^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)})$ . First and second order derivatives of the function  $T_2$  in the other nodes we approximate by centered-difference quotient of second order. First and second order derivative of the  $T_1$  in nodes  $s^{(\mu+1)}$  and  $r_{m+1}^{(\mu+1)}$  we identify with derivatives of interpolation polynomial determined by points  $(s^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)})$ ,  $(r_{m+1}^{(\mu+1)}, T_{1,m+1}^{(\mu+1)})$ ,  $(r_{m+2}^{(\mu+1)}, T_{1,m+2}^{(\mu+1)})$  (see the figure 1).

First and second order derivatives of the function  $T_1$  in the other nodes we approximate by centered-difference quotient of the second order. The spatial step as a result of contraction is equal  $\xi$ . Taking into account the boundary conditions, we obtain the following system of equations:

$$\begin{cases} T_{2,0}^{(\mu+1)} - T_{2,1}^{(\mu+1)} = 0, \\ \omega_{2,i}^l T_{2,i-1}^{(\mu+1)} + \omega_{2,i}^c T_{2,i}^{(\mu+1)} + \omega_{2,i}^r T_{2,i+1}^{(\mu+1)} = T_{2,i}^{(\mu)} \quad (i = 1, 2, \dots, m-1), \\ \omega_{2,m}^l T_{2,m-1}^{(\mu+1)} + \omega_{2,m}^c T_{2,m}^{(\mu+1)} + \omega_{2,m}^r Q^{(\mu+1)} = T_{2,m}^{(\mu)}, \\ \omega_s^l T_{2,m-1}^{(\mu+1)} + \omega_s^l T_{2,m}^{(\mu+1)} + \omega_s^c Q^{(\mu+1)} + \omega_s^r T_{1,m+1}^{(\mu+1)} + \omega_s^{rr} T_{2,m+2}^{(\mu+1)} = P_s^{(\mu)}, [6] \\ \omega_{1,m+1}^l Q^{(\mu+1)} + \omega_{1,m+1}^c T_{1,m+1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,m+1}^r T_{1,m+2}^{(\mu+1)} = T_{1,m+1}^{(\mu)}, \\ \omega_{1,i}^l T_{1,i-1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^c T_{1,i}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^r T_{1,i+1}^{(\mu+1)} = T_{1,i}^{(\mu)}, \quad (i = m+2, \dots, n-1), \\ T_{1,n}^{(\mu+1)} = T_{of}^{(\mu+1)} \end{cases}$$



czyli jest macierzą trójdagonalną, którą oznaczmy symbolem  $A$ , sperturbowaną elementami  $\alpha := \omega_s^l$  i  $\beta = \omega_s^{rr}$  przy czym perturbacja ta ma miejsce w wierszu o indeksie  $(m+1)$  przy indeksacji od 0. Macierz tę można zapisać w postaci  $A + uv^T$  dla  $u = (0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)^T$ ,  $v = (0, \dots, 0, \alpha, 0, 0, 0, \beta, 0, \dots, 0)^T$ , przy czym 1 w wektorze  $u$  jest  $(m+1)$ -szą składową,  $\alpha$  i  $\beta$  jest odpowiednio  $(m-1)$ -szą i  $(m+3)$ -składową wektora  $v$  przy indeksacji od 0. Układ równań liniowych

$$(A + uv^T)x = b \quad [8]$$

można rozwiązać korzystając ze wzoru Shermana–Morissona (patrz [1]):

Jeśli  $y$ ,  $z$  są rozwiązaniami układów

$$Ay = b, Az = u \quad [9]$$

o macierzy trójdagonalnej  $A$ , to rozwiązanie (8) jest postaci

$$x = y - \left( \frac{v^T y}{1 + v^T z} \right) z = y - \left( \frac{\alpha y_{m-1} + \beta y_{m+3}}{1 + \alpha z_{m-1} + \beta z_{m+3}} \right) z \quad [10]$$

## 5. Algorytm numeryczny – faza końcowa

Faza końcowa obliczeń ma miejsce wtedy, gdy  $s^{(\mu)} \in (r_0, r_1)$ ,  $r_0 = 0$ . Analogicznie jak poprzednio, w pierwszej kolejności obliczamy położenie frontu  $s^{(\mu+1)}$  na poziomie  $\tau_{\mu+1}$  w postaci  $s^{(\mu+1)} = ph$ . Zakładamy, że równanie różniczkowe jest spełnione w punkcie  $r_0$ . Pochodne funkcji  $T_2$  w węzłach  $r_0$  i  $s^{(\mu+1)}$  odpowiednio drugiego i pierwszego rzędu utożsamiamy z pochodnymi wielomianu interpolacyjnego Lagrange'a wyznaczonego przez punkty  $(-s^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)})$ ,  $(r_0^{(\mu+1)}, T_{2,0}^{(\mu+1)})$ ,  $(s^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)})$ . Pochodna rzędu pierwszego takiego wielomianu w punkcie  $r_0 = 0$  jest równa zeru co gwarantuje spełnienie warunku brzegowego. Pochodne funkcji  $T_1$  w węzłach  $s^{(\mu+1)}$  i  $r_1^{(\mu+1)}$  odpowiednio pierwszego i drugiego rzędu utożsamiamy z pochodnymi wielomianu interpolacyjnego Lagrange'a wyznaczonego przez punkty  $(s^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)})$ ,  $(r_1^{(\mu+1)}, T_{1,1}^{(\mu+1)})$ ,  $(r_2^{(\mu+1)}, T_{1,2}^{(\mu+1)})$ . Pochodne rzędu drugiego funkcji  $T_1$  w pozostałych węzłach aproksymujemy ilorazami różnicowymi centralnymi rzędu drugiego. Po uwzględnieniu warunku brzegowego na prawym końcu, prowadzi to do układu równań:

$$\begin{cases} \omega_{2,0}^l T_{2,0}^{(\mu+1)} + \omega_{2,0}^c Q^{(\mu+1)} = T_{2,0}^{(\mu)}, \\ \omega_s^l T_{2,0}^{(\mu+1)} + \omega_s^c Q^{(\mu+1)} + \omega_s^r T_{1,1}^{(\mu+1)} + \omega_s^{rr} T_{1,2}^{(\mu+1)} = P_s^{(\mu)}, \\ \omega_{1,1}^l Q^{(\mu+1)} + \omega_{1,1}^c T_{1,1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,1}^r T_{1,2}^{(\mu+1)} = T_{1,1}^{(\mu)}, \\ \omega_{1,i}^l T_{1,i-1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^c T_{1,i}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^r T_{1,i+1}^{(\mu+1)} = T_{1,i}^{(\mu)}, \quad (i = 2, \dots, n-1), \\ T_{1,n}^{(\mu+1)} = T_{ot}^{(\mu+1)} \end{cases} \quad [11]$$

gdzie

$$\begin{aligned} \omega_{2,0}^l &= 1 + a_2 \frac{2}{p^2} \frac{k}{h^2}, & \omega_{2,0}^c &= -a_2 \frac{2}{p^2} \frac{k}{h^2}, \\ \omega_s^c &= \lambda_1 \frac{2p-3}{(p-1)(p-2)h_\xi} - \lambda_2 \frac{2}{ph} + 4\pi c_{p2} p_2 \frac{ph - s^{(\mu)}}{k}, \\ \omega_s^l &= \lambda_2 \frac{2}{ph}, & \omega_s^r &= \lambda_1 \frac{p-2}{(p-1)h_\xi}, & \omega_s^{rr} &= \lambda_1 \frac{p-1}{(2-p)h_\xi}, \\ P_s^{(\mu)} &= p_2 \left( 1000 \frac{\Delta H_T^0}{M_{CaCO_3}} g_c + 4\pi c_{p2} T_{rc} \frac{ph - s^{(\mu)}}{k} \right), \end{aligned}$$

$$Ay = b, Az = u \quad [9]$$

with tridiagonal matrix  $A$ , then the solution of (8) is equal

$$x = y - \left( \frac{v^T y}{1 + v^T z} \right) z = y - \left( \frac{\alpha y_{m-1} + \beta y_{m+3}}{1 + \alpha z_{m-1} + \beta z_{m+3}} \right) z \quad [10]$$

## 5. Numerical algorithm – final phase of calculations

Final phase concerns situations when  $s^{(\mu)} \in (r_0, r_1)$ ,  $r_0 = 0$ . As above, we first calculate position of reaction front  $s^{(\mu+1)}$  on the time level  $\tau_{\mu+1}$  in form  $s^{(\mu+1)} = ph$ . We assume that the differential equation is satisfied at the point  $r_0$ . First and second order derivatives of the  $T_2$  in nodes  $r_0$  and  $s^{(\mu+1)}$  we identify with derivatives of Lagrange polynomial determined by points  $(-s^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)})$ ,  $(r_0^{(\mu+1)}, T_{2,0}^{(\mu+1)})$ ,  $(s^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)})$ . First order derivative of this polynomial is equal zero in the point  $r_0 = 0$ , so the boundary condition in this point is automatically fulfilled. First and second order derivatives of the function  $T_1$  in nodes  $s^{(\mu+1)}$  and  $r_1^{(\mu+1)}$  we identify with derivatives of interpolation polynomial determined by points  $(s^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)})$ ,  $(r_1^{(\mu+1)}, T_{1,1}^{(\mu+1)})$ ,  $(r_2^{(\mu+1)}, T_{1,2}^{(\mu+1)})$ . First and second derivatives of the function  $T_1$  in the other nodes we approximate by centered-difference quotient of second order. Taking into account the boundary condition in point  $r_n^{(\mu+1)}$  we obtain the following system of equations:

$$\begin{cases} \omega_{2,0}^l T_{2,0}^{(\mu+1)} + \omega_{2,0}^c Q^{(\mu+1)} = T_{2,0}^{(\mu)}, \\ \omega_s^l T_{2,0}^{(\mu+1)} + \omega_s^c Q^{(\mu+1)} + \omega_s^r T_{1,1}^{(\mu+1)} + \omega_s^{rr} T_{1,2}^{(\mu+1)} = P_s^{(\mu)}, \\ \omega_{1,1}^l Q^{(\mu+1)} + \omega_{1,1}^c T_{1,1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,1}^r T_{1,2}^{(\mu+1)} = T_{1,1}^{(\mu)}, \\ \omega_{1,i}^l T_{1,i-1}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^c T_{1,i}^{(\mu+1)} + \omega_{1,i}^r T_{1,i+1}^{(\mu+1)} = T_{1,i}^{(\mu)}, \quad (i = 2, \dots, n-1), \\ T_{1,n}^{(\mu+1)} = T_{ot}^{(\mu+1)} \end{cases} \quad [11]$$

where

$$\begin{aligned} \omega_{2,0}^l &= 1 + a_2 \frac{2}{p^2} \frac{k}{h^2}, & \omega_{2,0}^c &= -a_2 \frac{2}{p^2} \frac{k}{h^2}, \\ \omega_s^c &= \lambda_1 \frac{2p-3}{(p-1)(p-2)h_\xi} - \lambda_2 \frac{2}{ph} + 4\pi c_{p2} p_2 \frac{ph - s^{(\mu)}}{k}, \\ \omega_s^l &= \lambda_2 \frac{2}{ph}, & \omega_s^r &= \lambda_1 \frac{p-2}{(p-1)h_\xi}, & \omega_s^{rr} &= \lambda_1 \frac{p-1}{(2-p)h_\xi}, \\ P_s^{(\mu)} &= p_2 \left( 1000 \frac{\Delta H_T^0}{M_{CaCO_3}} g_c + 4\pi c_{p2} T_{rc} \frac{ph - s^{(\mu)}}{k} \right), \end{aligned}$$

and  $\omega_{1,i}^l, \omega_{1,i}^c, \omega_{1,i}^r$  ( $i = 1, 2, \dots, n-1$ ) the same as in essential part of calculations. If we introduce the vector of unknowns

$$(T_{2,0}^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)}, T_{1,1}^{(\mu+1)}, \dots, T_{1,n}^{(\mu+1)})^T$$

with  $(n+2)$ -components, then the matrix of this system has the structure

a  $\omega_{1,i}^l, \omega_{1,i}^e, \omega_{1,i}^r$  ( $i = 1, 2, \dots, n-1$ ) takie same jak w fazie zasadniczej obliczeń. Jeśli niewiadome zestawimy w wektor:

$$\left( T_{2,0}^{(\mu+1)}, Q^{(\mu+1)}, T_{1,1}^{(\mu+1)}, \dots, T_{1,n}^{(\mu+1)} \right)^T$$

o  $(n+2)$ -składowych, to macierz tego układu strukturę

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad [12]$$

czyli jest macierzą trójdziagonalną, którą oznaczmy symbolem  $A$ , sperturbowaną elementem  $\beta = \omega_s^r$ . Macierz tę można zapisać w postaci  $A + uv^T$  dla  $u = (0, 1, 0, \dots, 0)^T$ ,  $v = (0, 0, 0, 0, \beta, 0, \dots, 0)^T$ . Układ równań liniowych (12) można, tak jak poprzednio, rozwiązać korzystając ze wzoru Shermana–Morissona:

Jeśli  $y, z$  są rozwiązaniami układów (9), to rozwiązanie (12) jest postaci:

$$x = y - \left( \frac{v^T y}{1 + v^T z} \right) z = y - \left( \frac{\beta y_3}{1 + \beta z_3} \right) z \quad [13]$$

przy założeniu, że indeksacja składowych wektorów, wierszy i kolumn macierzy, rozpoczyna się od zera.

## 6. Wyznaczenie położenia frontu reakcji

Do wyznaczenia położenia frontu reakcji w chwili  $\tau_{\mu+1}$  wykorzystujemy równania  $\frac{ds}{d\tau}(\tau) = \omega(\tau) \frac{dp_g}{dr}(s(\tau))$  i (5). W przybliżeniu mamy

$$\frac{s^{(\mu+1)} - s^{(\mu)}}{k} = \omega^{(\mu)} \frac{dp_g}{dT_1}(Q^{(\mu)}) \frac{dT_1}{dr}(s^{(\mu)}) \quad [14]$$

Ponieważ poszukujemy  $s^{(\mu+1)}$  w postaci  $s^{(\mu+1)} = r_m + ph$ , zatem z (14) dostajemy wzór na szukaną wartość  $p$ :

$$p = \frac{s^{(\mu)} + k\omega^{(\mu)} \frac{dp_g}{dT_1}(Q^{(\mu)}) \frac{dT_1}{dr}(s^{(\mu)}) - r_m}{h} \quad [15]$$

Problemem pozostaje obliczenie obu pochodnych występujących w tym wzorze.

Pochodna  $\frac{dp_g}{dT}$  wyraża się związkami

$$\frac{dp_g}{dT}(Q^{(\mu)}) = \frac{p_N}{R} e^{\left( -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \right)} \left( -\left( \frac{\Delta H_T^0}{RT} \right)' + (\Delta S_T^0)' \right) \Big|_{T=Q^{(\mu)}} \quad [16]$$

gdzie

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad [12]$$

So, it is the tridiagonal matrix  $A$ , perturbed by  $\beta = \omega_s^r$ . This matrix one can describe in the form  $A + uv^T$  for  $u = (0, 1, 0, \dots, 0)^T$ ,  $v = (0, 0, 0, 0, \beta, 0, \dots, 0)^T$ . We can solve the linear algebraic system (12) using the Sherman-Morrison formula: if  $y, z$  are solutions of the system (9), then the solution of (12) is equal

$$x = y - \left( \frac{v^T y}{1 + v^T z} \right) z = y - \left( \frac{\beta y_3}{1 + \beta z_3} \right) z \quad [13]$$

under assumption that rows and columns are indexed from zero.

## 6. Calculation of the reaction front position

To calculate a position of reaction front of thermal decomposition in limestone at the moment  $\tau_{\mu+1}$ , we apply formula

$\frac{ds}{d\tau}(\tau) = \omega(\tau) \frac{dp_g}{dr}(s(\tau))$  and (5). Approximately we have

$$\frac{s^{(\mu+1)} - s^{(\mu)}}{k} = \omega^{(\mu)} \frac{dp_g}{dT_1}(Q^{(\mu)}) \frac{dT_1}{dr}(s^{(\mu)}) \quad [14]$$

We search  $s^{(\mu+1)}$  in the form  $s^{(\mu+1)} = r_m + ph$ , so from (14) we get  $p$ :

$$p = \frac{s^{(\mu)} + k\omega^{(\mu)} \frac{dp_g}{dT_1}(Q^{(\mu)}) \frac{dT_1}{dr}(s^{(\mu)}) - r_m}{h} \quad [15]$$

Calculation of derivatives which occurs in this formula is a other problem.

The derivative  $\frac{dp_g}{dT}$  we can calculate from the formula

$$\frac{dp_g}{dT}(Q^{(\mu)}) = \frac{p_N}{R} e^{\left( -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \right)} \left( -\left( \frac{\Delta H_T^0}{RT} \right)' + (\Delta S_T^0)' \right) \Big|_{T=Q^{(\mu)}} \quad [16]$$

where

$$\left( \frac{\Delta H_T^0}{T} \right)' = 0,0041868 - \frac{2,0934 \cdot 10^6}{T^3} + \frac{185888}{T^2},$$

$$(\Delta S_T^0)' = -0,0083736 + \frac{1,0467 \cdot 10^6}{T^3} - \frac{10,76}{T}.$$

The derivative  $\frac{dT_1}{dr}(s^{(\mu)})$  we identify with a derivative at the point  $s^{(\mu)}$  of the Lagrange polynomial determined by the points  $(s^{(\mu)}, Q^{(\mu)})$ ,

$$\left(\frac{\Delta H_T^0}{T}\right)' = 0,0041868 - \frac{2,0934 \cdot 10^6}{T^3} + \frac{185888}{T^2},$$

$$\left(\Delta S_T^0\right)' = -0,0083736 + \frac{1,0467 \cdot 10^6}{T^3} - \frac{10,76}{T}.$$

Pochodną  $\frac{dT_1}{dr}(s^{(\mu)})$  utożsamiamy z pochodną w punkcie  $s^{(\mu)}$  wielomianu interpolacyjnego Lagrange'a wyznaczonego przez punkty  $(s^{(\mu)}, Q^{(\mu)})$ ,  $(r_{m+1}^{(\mu)}, T_{1,m+1}^{(\mu)})$ ,  $(r_{m+2}^{(\mu)}, T_{1,m+2}^{(\mu)})$ . Jest ona zatem równa

$$\frac{dT_1}{dr}(s^{(\mu)}) = \frac{1}{h_\xi} \left( \frac{2p-3}{(p-1)(p-2)} Q^{(\mu)} + \frac{p-2}{p-1} T_{1,m+1}^{(\mu)} - \frac{p-1}{p-2} T_{1,m+2}^{(\mu)} \right) [17]$$

przy czym występujące w tym wzorze  $p$  jest wartością z poziomu czasowego  $\tau_\mu$ .

## Podziękowania

Autor dziękuje Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za sfinansowanie niniejszej pracy z grantu zarejestrowanego w Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie pod nr 18.18.160.977.

## Literatura / References

1. B. Bożek, Metody Obliczeniowe i Ich Komputerowa Realizacja, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2005.
2. B. Bożek B., Mathematical model of thermal decomposition of limestone: Part 2 - The algorithm of numerical calculation, Sil. Ind., 74 (7-8), pp. 189-193 (2009).
3. R. Lech, Mathematical model of thermal decomposition of limestone: Part 1 - Set of the model equations, Sil. Ind.; vol. 73; Nr 11-12, 2008, pp. 205-218.
4. R. Lech, Model matematyczny dysocjacji termicznej kulistego ziarna wapienia z uwzględnieniem skurczu, Część 1: Układ równań modelu, w druku.

$(r_{m+1}^{(\mu)}, T_{1,m+1}^{(\mu)})$ ,  $(r_{m+2}^{(\mu)}, T_{1,m+2}^{(\mu)})$ . So it is equal

$$\frac{dT_1}{dr}(s^{(\mu)}) = \frac{1}{h_\xi} \left( \frac{2p-3}{(p-1)(p-2)} Q^{(\mu)} + \frac{p-2}{p-1} T_{1,m+1}^{(\mu)} - \frac{p-1}{p-2} T_{1,m+2}^{(\mu)} \right) [17]$$

Value of  $p$  in this formula is taken from the level  $\tau_\mu$ .

## Acknowledgement

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