

# REGENERACE SORPČNÍ KAPACITY VÁPENCŮ PRO ZÁCHYT CO<sub>2</sub> ZAVÁDĚNÍM VODNÍ PÁRY

Marek Staf, Veronika Vrbová, Lenka Jílková, Barbora Miklová

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší,  
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: Marek.Staf@vscht.cz

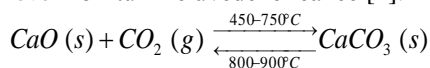
Studie řeší jeden z dílčích problémů používání vápenců v technologii regenerativní vysokoteplotní chemisorpce oxidu uhličitého, jímž je sintrace materiálu spojená s významným poklesem jeho přenosové kapacity. Výzkum se zabývá experimentálním testováním periodické hydratace kalcinátů přírodních vápenců, která byla navržena jako metoda průběžného zvyšování sorpční kapacity. Je popsána laboratorní aparatura s vertikálním ocelovým reaktorem, uzpůsobeným pro vysokoteplotní kalcinaci vzorků s navazujícím kontinuálním zaváděním externě generované páry a následným měřením karbonatace materiálu za variabilních experimentálních podmínek. Získané údaje byly porovnávány s alternativní metodou měření sorpčních kapacit s použitím vakuového volumetrického sorpčního analyzátoru. Byl diskutován též vztah mezi zařazením periodické hydratace, zjištěnou sorpční kapacitou a specifickým povrchem vzorku. U vzorku, jenž byl zvolen jako nejvhodnější pro daný účel, byl prokázán vysoce pozitivní vliv navržené parní regenerace, přičemž při cyklických pokusech byla ověřena udržitelnost technicky využitelné přenosové kapacity pro CO<sub>2</sub> přes 20 g/100 g vsázky vápence.

*Klíčová slova:* chemisorpce, hydratace, sintrace, oxid uhličitý

Došlo 16. 5. 2016, přijato 15. 6. 2016

## 1. Úvod

Odlučování oxidu uhličitého, vnikajícího především při spalovacích a méně pak i při některých chemických procesech, je v současné době široce diskutovaným tématem. Stručný přehled nejdůležitějších metod snižování emisí tohoto plynu do atmosféry poskytuje ve své monografii např. Gomes [1]. Vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého na substrátech na bázi oxidu vápenatého představuje jednu z uvažovaných metod pro CCS technologie. Perspektivnost těchto materiálů plyne především z jejich cenové dostupnosti dané přírodním původem. Aby byl proces finančně rentabilní, je třeba s jednou vsázkou suroviny realizovat pokud možno co největší počet pracovních cyklů kalcinace (rozklad CaCO<sub>3</sub>) a karbonatace (vlastní chemisorpce CO<sub>2</sub> na CaO). Již v 70. letech 20. stol. poukazoval Barker na problém s termickou sintrací, omezující postupně reverzibilitu níže uvedené reakce [2].



Tedy však nebyla uvedená reakce CaO uvažována pro sorpci CO<sub>2</sub>, ale jako prostředek pro uchování energie [3]. Později již v souvislosti s užitím CaO pro sorpci oxidu uhličitého v rámci Chemical Looping Combustion (CLC) byly kromě sintrace definovány i další faktory způsobující postupný úbytek výchozí kapacity. Jmenovitě byl popsán vliv růstu částic v důsledku tvorby CaCO<sub>3</sub> s následným zhoršováním difúze skrze vrstvu reakčního produktu. Jako další příčina byly zjištěny změny morfologie částic spojené s uzavíráním pórů [4].

### 1.1. Cíl studie

Hlavním cílem zde prezentované studie bylo určit, do jaké míry lze chemickou cestou zabránit výše popsaným strukturálním změnám částic vápence, které snižují praktickou použitelnost tohoto materiálu pro vysokoteplotní záchyt CO<sub>2</sub> v průmyslovém měřítku. Ze všech metod, které byly k tomuto účelu navrženy a publikovány, byl pro testy vybrán postup zavádění vodní páry do vrstvy kalcinátu.

Důvody pro tuto volbu byly především ekonomické. Protože jedno z hlavních zamýšlených průmyslových využití vysokoteplotní sorpce CO<sub>2</sub> je na tepelných elektrárnách spalujících fosilní paliva, představuje vodní pára výhodný a cenově nej přijatelnější reaktant.

### 1.2. Publikovaný výzkum sorpce CO<sub>2</sub> na materiálech na bázi CaO

Z hlediska výchozí sorpční kapacity představují sorbenty na bázi CaO velmi dobrou výchozí platformu ve srovnání s jinými materiály [5]. Vedeny snahou zamezit strukturálním změnám, významně znehodnocujícím tyto sorbenty při cyklickém používání, přistoupily výzkumné týmy k experimentům v následujících oblastech:

- příprava směsných sorbentů a CaO sorbentů od vápenců odvozených,
- fixace vrstvy CaO na povrchu pevného nosiče nebo ve struktuře pojiva,
- fyzikálně-chemická regenerace cyklicky zatěžovaného sorbentu.

Příkladem prvního ze jmenovaných postupů může být příprava mezoporézního CaO mokrou precipitační metodou, jak popisují např. Gupta a Fan [6]. Jako alternativní metoda byla popsána příprava směsného sorbentu

na bázi CaO a MgO z organických solí obou zmíněných prvků s kyselinou d-glukonovou. Tento sorbent měl deklarovanou velmi vysokou odolnost proti sintraci [7]. Kromě jednoduchých, např. precipitačních, metod přípravy byly navrženy i některé sofistikovanější postupy vedoucí k sorbentům odolným vůči sintraci. Jednou z této kategorie metod je postup sol-gel, jenž použil Chen k přípravě materiálu na bázi CaO s inkorporovanými oxidy MgO, MnO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub>. U těchto sorbentů autor uvádí vysokou odolnost proti sintraci i po 50 cyklech [8].

Velmi stabilní vlastnosti, jak uvádí Martavaltzi, by měl vykazovat směsný sorbent CaO–Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> [9], přičemž autor navázal na předchozí výzkum, jenž publikoval Li, a který vedl k podobným výsledkům [10]. Směsné sorbenty obsahující CaO spolu s alkalickými kovy a s potlačeným efektem snižování kapacit při cyklech popsali Reddy a Smirniotis [11].

Bylo též zjištěno, že převedení CaO do nanostrukturální formy rovněž vede k nárůstu sorpční kapacity po proběhnutí vícečetných cyklů. Postup přípravy a výsledky testování těchto materiálů publikovali Lu a Hong [12, 13].

Pokud se jedná o sorbenty stabilizované inkorporací CaO do vhodné matrice, příkladem je studie, kterou publikovali Manovic a Anthony. Byla popsána příprava cenově dostupných a sintraci odolných sorbentů z vápenců a z cementů na bázi aluminátů vápenatých, představujících pojivo. Po 30 cyklech vykazovaly takto připravené sorbenty signifikantně menší pokles kapacit než čisté vápence [14]. Srovnatelných výsledků dosáhl též Li, ovšem za pomoci nákladnějšího způsobu stabilizace CaO spočívajícího v použití spinelu MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> místo cementu jako pojiva [15]. Dalším příkladem strukturální stabilizace CaO je použití SiO<sub>2</sub> jako nosiče, jak dokládá práce Lua, Reddyho a Smirniotise [16]. Další postupy přípravy sintraci a strukturálním změnám odolávajících sorbentů na bázi CaO shrnují ve svých studiích Wang, Hedín a další [17, 18].

Všechny výše uvedené postupy přípravy sorbentů však mají jeden společný nedostatek, jímž jsou více či méně vysoké náklady spojené s nákupem reaktantů a s vlastní syntézou požadovaného produktu. Tuto nevýhodu lze odstranit v případě, že bude nalezen efektivní a přitom levný postup regenerace sorpčních vlastností přírodního vápence. V první řadě byly zkoumány vlivy, které sintraci a strukturální změny akcelerují, nebo naopak potlačují. Kromě teploty, při které jsou jednotlivé fáze pracovního cyklu prováděny, byla jako velmi důležitý faktor identifikována rychlost ohřevu materiálu při kalcinační (dekarbonatační) fázi [19]. Vzhledem k tomu, že rychlost ohřevu a především procesní teploty lze ovlivňovat pouze v relativně úzkých mezích, začaly být souběžně hledány i postupy dodatečné reaktivace vsázky sorbentu. Velmi nadějně výsledky, které publikoval např. Manovic při aplikaci vodní páry [20], byly jedním z důvodů, proč se zde prezentovaná studie orientovala právě tímto směrem.

## 2. Experimentální část

V rámci studie byl uvažován výzkum možností implementace vysokoteplotní sorpce CO<sub>2</sub> v rámci energetiky a průmyslu České republiky. Z tohoto důvodu se laboratorní testy primárně omezily pouze na vápence těžené v tuzemských lomech. Experimenty se zaváděním vodní páry, realizované na níže popsané aparatuře, představují časově náročný proces. Z tohoto důvodu bylo nutné výchozí počet vzorků z různých těžebních lokalit omezit vhodně nastaveným mechanismem selekce. Zásadním posuzovaným kritériem pro výběr vhodné suroviny byla změna sorpční kapacity při cyklickém opakování vysokoteplotní karbonatace a dekarbonatace materiálu.

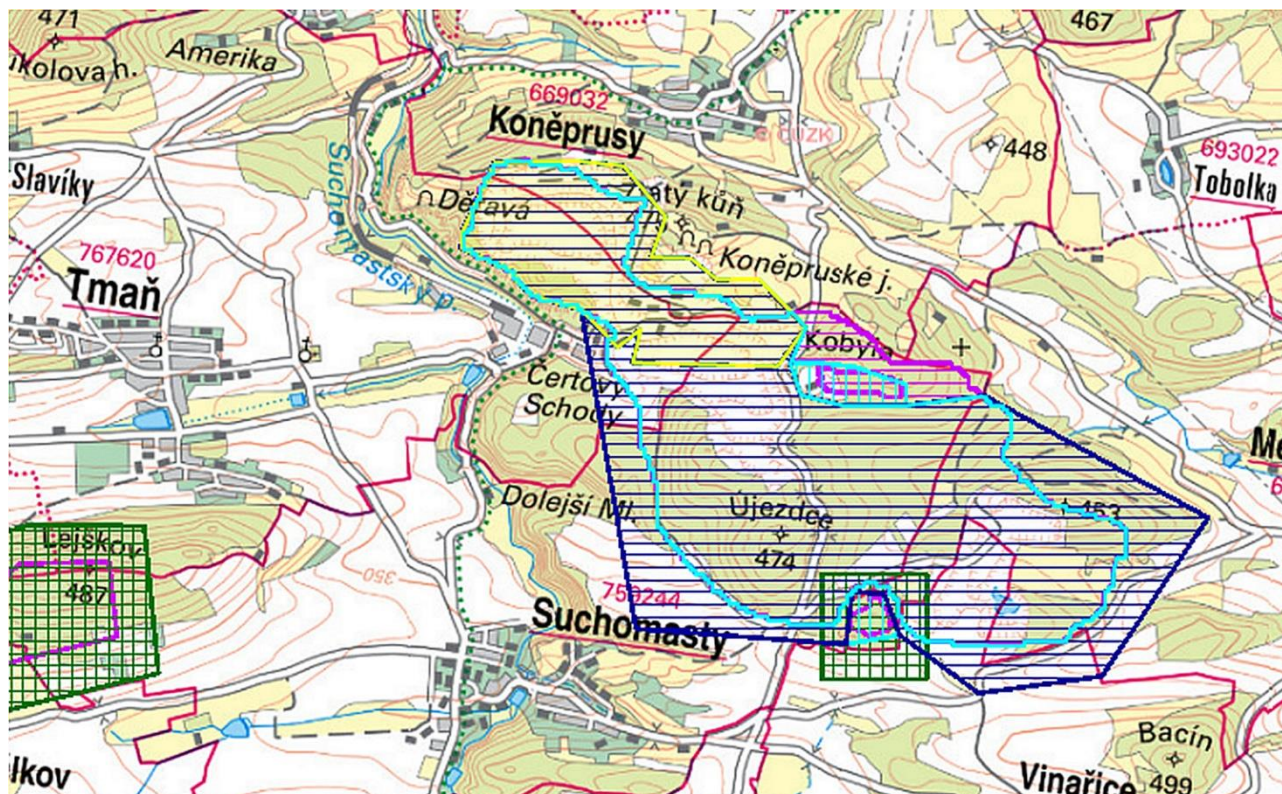
### 2.1. Vzorková základna

V rámci dříve provedené a publikované studie byly testovány změny sorpčních kapacit jedenácti vápenců těžených v různých lokalitách České republiky. Měření pokles sorpčních kapacit po šesti cyklech kalcinace a následné karbonatace s tím, že ohřev při kalcinaci probíhal v inertní atmosféře rychlostí 10 °C.min<sup>-1</sup> až do teploty 1 000 °C. Nejvyšší sorpční kapacita a zároveň nejmenší hodnoty jejího poklesu byly zaznamenány u vzorku z Velkolomu Čertovy schody [5]. Uvedený lom je situován v oblasti vymezené třemi obcemi, a to Koněprusy, Tmaní a Suchomasty, nacházejícími se ve Středočeském kraji v okrese Beroun. Výřez geologické mapy s vyznačením polohy ložiska je uveden na obr. 1 [21]. Těžená surovina se řadí do kategorie vysokoprocenních vápenců s obsahem min. 96 % karbonátové složky, z čehož obsah MgCO<sub>3</sub> nepřekračuje 2 % hm. Vápence uvedené kategorie jsou kromě stavebnictví využívány v různých odvětvích průmyslu (chemický, potravinářský aj.) a též jako činidlo pro odsířování spalin. Vápenec z Velkolomu Čertovy schody náleží ke spodnosedevonským sedimentům Barrandienu, reprezentujícího nejvýznamnější ložiskovou oblast České republiky. Oblast zahrnuje celkem 14 těžených ložisek, disponujících zásobami 805.10<sup>6</sup> t vápence [22]. Případné rozšíření exploatace devonských Barrandienských vysokoprocenních vápenců v rámci jejich uvažovaného použití k záchytu oxidu uhličitého naráží na určitý střet zájmů s ochranou přírody v CHKO Český kras. Nicméně z technologického hlediska se dle výše uvedené prvotní studie vápenec z Velkolomu Čertovy schody jevil jako nejperspektivnější, a proto byl podroben zde prezentovaným testům regenerace sorpční kapacity pomocí hydratace parou.

Fyzikálně-chemické parametry konkrétního testovaného vzorku vápence jsou shrnuté v tab. 1.

### 2.2. Experimentální metody a postup měření

Elementární složení vybraného vzorku vápence bylo na semikvantitativní úrovni stanoveno metodou rentgenové fluorescenční analýzy. K tomuto účelu byl zvolen analyzátor ARL 9400 XP+ (Thermo ARL).



**Obr. 1** Geologická mapa vymezující polohu lomu Čertovy schody [21]  
**Fig. 1** Geological map depicting localisation of the quarry Čertovy schody [21]

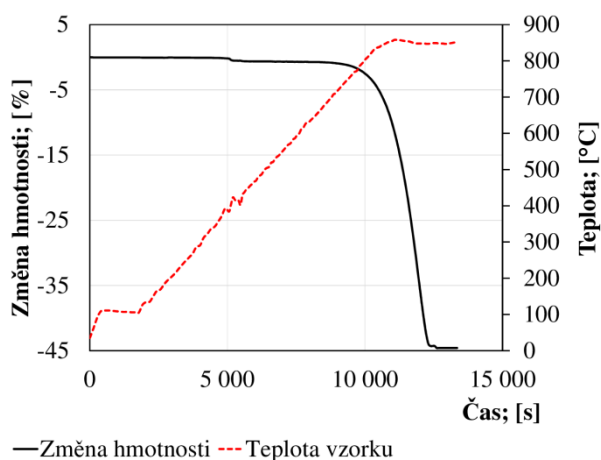
**Tab. 1** Základní fyzikálně-chemické parametry vzorku (vysokoprocentní vápenec Čertovy schody)

Parametr	Metoda	Hodnota
Zdánlivá hustota suroviny	Pyknometrie (kapalina: n-heptan)	2,8 g.cm <sup>-3</sup>
Zdánlivá hustota kalcinátu	Pyknometrie (kapalina: n-heptan)	2,8 g.cm <sup>-3</sup>
Zdánlivá hustota hydrátu	Pyknometrie (kapalina: n-heptan)	2,4 g.cm <sup>-3</sup>
Zdánlivá hustota po karbonataci	Pyknometrie (kapalina: n-heptan)	2,5 g.cm <sup>-3</sup>
Frakce velikostí částic	Sítování (vibrační síťovačka Fritsch Analysette 3 Spartan)	1 – 2 mm
Sypná hmotnost frakce	Volné sypání nálevkou dle ČSN EN ISO 3923-1	1,3 g.cm <sup>-3</sup>
Obsah CaCO <sub>3</sub>	Mineralogický rozbor dodavatele ověřený XRF analýzou (ARL 9400 XP+)	98,86 % hm.
Obsah MgCO <sub>3</sub>	Mineralogický rozbor dodavatele ověřený XRF analýzou (ARL 9400 XP+)	0,75 % hm.
Obsah SiO <sub>2</sub>	Mineralogický rozbor dodavatele ověřený XRF analýzou (ARL 9400 XP+)	0,18 % hm.
Obsah Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mineralogický rozbor dodavatele ověřený XRF analýzou (ARL 9400 XP+)	0,09 % hm.
Teoretická sorpční kapacita CO <sub>2</sub>	Vypočtená dle prvkového složení	43,86 g/100 g

Specifický povrch materiálu, distribuce velikostí pórů a jejich změny v závislosti na cyklickém provádění karbonatace a dekarbonatace byly měřeny adsorpcí dusíku za nízkých teplot na přístroji Coulter SA 3100.

Průběh tepelné dekompozice materiálu byl předběžně zmapován pomocí termogravimetrické analýzy provedené na analyzátoru Navas Instruments TGA-2000. Při měření sorpčních kapacit s použitím parní regenerace hrála klíčovou úlohu průtočná laboratorní aparatura vlastní konstrukce s pevným ložem sorbentu, jejíž schematický náčrt je uveden na obr. 3. Oproti již publikovaným předběžným testům změn sorpčních kapacit, realizovaných bez chemické regenerace [5], byla experimentální aparatura upravena. Karbonatace, dekarbonatace a parní regenerace vzorku probíhaly ve vertikálním reaktoru o vnitřním průměru 20 mm, zhotoveném z nerezové oceli DIN 1.4401 (AISI 316). Ve spodní části nad přívodem plynu byla uvnitř reaktoru umístěna dvojitá kanthalová mřížka, nad níž se nacházela 40 mm vysoká vrstva křemenné vaty distribuující rovnoměrně průtok plynu po celém průřezu reaktoru a bránící propadu částic vzorku do přívodní kapiláry plynu. Navážka 100 g vzorku s velikostí částic 1 – 2 mm byla volně vsypána na podkladovou vrstvu křemenné vaty. Po uzavření reaktoru a provedení zkoušky plynůstnosti probíhalo vlastní měření za mírného přetlaku v reaktoru (40 kPa) v následujících krocích.

Prvním krokem měření byl záznam uvolňování oxidu uhličitého při termické dekompozici vzorku (kalcinační fáze). V této fázi byl vrstvou vzorku veden proud čistého dusíku s průtokem 2 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Ohřev reaktoru probíhal rychlostí 10 °C.min<sup>-1</sup> do dosažení maximální teploty 850 °C. Při této teplotě následně měření pokračovalo za izotermních podmínek až do zobrazení nulového obsahu CO<sub>2</sub> na výstupu z aparatury signalizujícího konec rozkladu. Uvedená teplota 850 °C byla empiricky ověřena jako minimální hodnota, která zaručila úplnou dekarbonataci vzorku, jak lze doložit grafem termogravimetrické analýzy na obr. 2.



**Obr. 2** Termogravimetrická křivka vzorku vápence (atmosféra N<sub>2</sub>, rychlost ohřevu 5 °C.min<sup>-1</sup>)

**Fig. 2** Thermogravimetric curve of the limestone sample (atmosphere N<sub>2</sub>, heating rate 5 °C.min<sup>-1</sup>)

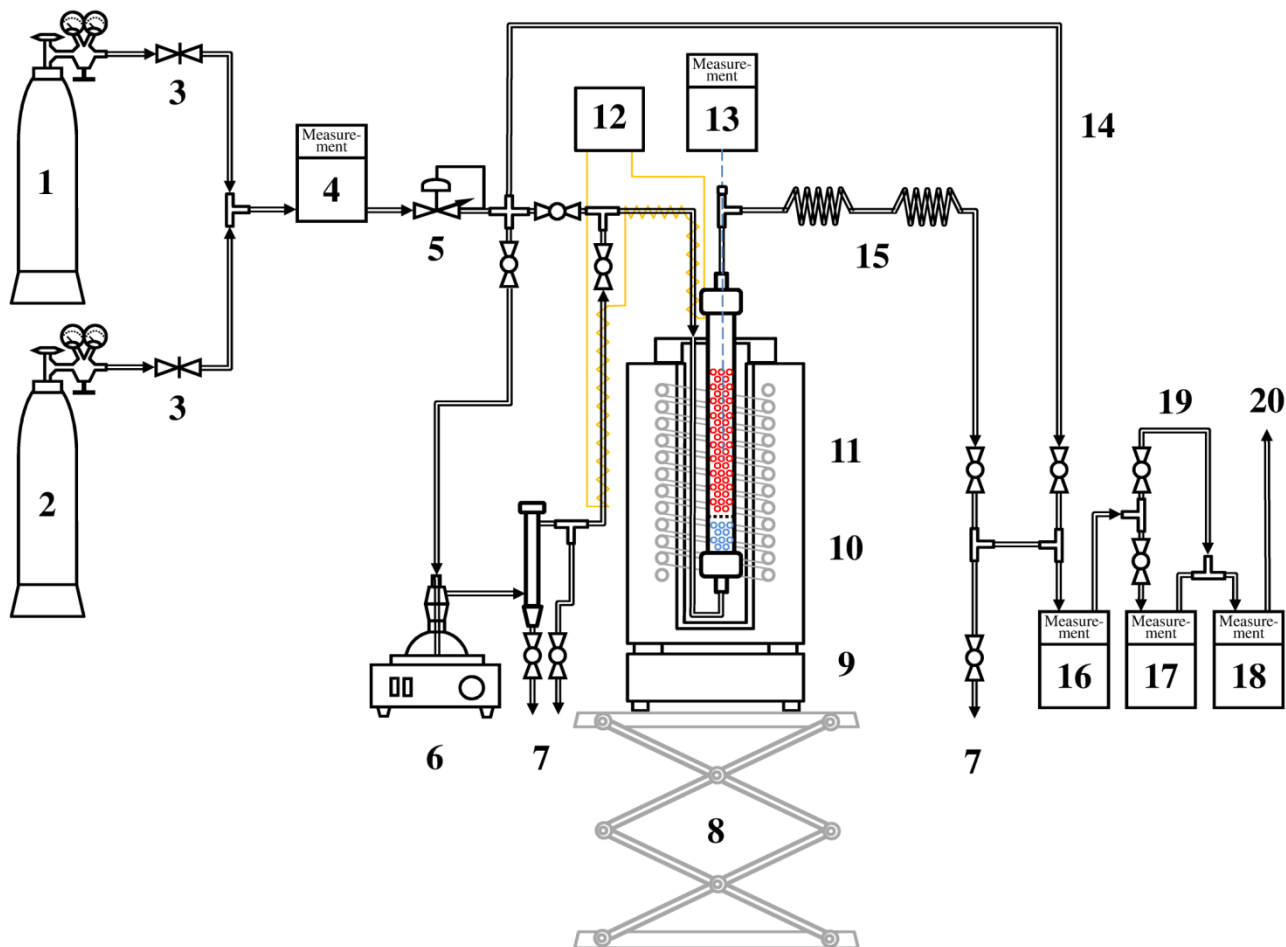
V průběhu měření byly v intervalu 5 s kontinuálně zaznamenávány hodnoty obsahu CO<sub>2</sub> ve výstupním plynu, průtok plynu aparaturou a okamžitá teplota ve středu reaktoru. Po skončení každé kalcinační fáze, včetně první kalcinace čerstvého vzorku vápence, následovala fáze parní regenerace. Před touto fází byl reaktor řízeně vychlazen na teplotu 200 °C, která bránila kondenzaci vody ve vrstvě vzorku. Po dosažení uvedené teploty byl zapojen ohřev vody při otevřeném odvodu páry mimo prostor reaktoru (kulové kohouty 7 na obr. 3). Zároveň byl zapojen elektrický ohřev přívodní kapiláry, aby nedocházelo ke kondenzaci vody mezi parním vyvíječem a reaktorem.

V okamžiku dosažení požadovaných pracovních teplot v reaktoru a v přívodní kapiláře a zároveň dosažení ustálené produkce páry ve vyvíječi byl průtok dusíku aparaturou snížen z 2 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> na 0,5 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, přímý vstup plynu do reaktoru byl uzavřen a proud dusíku byl zaveden přes parní vyvíječ. Poté byla uzavřena dvojice kulových kohoutů 7 a naopak otevřen vstup páry do reaktoru přes vyhřívanou kapiláru. Třetí kulový kohout 7 za reaktorem byl otevřen, aby nedocházelo k průniku vodního kondenzátu do IR analyzátoru. Po celou dobu hydratace byla teplota pece udržována na 200 °C, přestože teplota uvnitř reaktoru po zavedení páry prudce vzrostla díky reakčnímu teplu exotermického procesu. Změna teploty vzorku sloužila za indikátor průběhu regenerace. Jak je patrné z grafu na obr. 4., prakticky bezprostředně po otevření přívodu páry do reaktoru v čase t<sub>1</sub> došlo ke zvýšení teploty o cca 230 °C.

Vzhledem k tomu, že k termickému rozkladu hydroxidu vápenatého dochází za atmosférického tlaku při teplotě 512 °C [23], bylo nezbytné nastavit teplotu předehřevu pece tak nízko, aby po zavedení vodní páry nedošlo k samovolné dehydrataci v důsledku přehřátí vrstvy kalcinátu. V čase t<sub>2</sub> se teplota vzorku vyrovnala vnější teplotě, což bylo známkou završení exotermického procesu hydratace. Přesto však přivádění páry pokračovalo ještě dalších 5 – 10 minut, než byl parní vyvíječ v čase t<sub>3</sub> odstaven a do reaktoru byl přsměrován čistý dusík.

Poté následovala karbonatační fáze realizovaná následujícím způsobem. V atmosféře dusíku s průtokem 0,5 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> byl zahájen ohřev reaktoru z 200 °C, při kterých skončila hydratace, na konečnou teplotu 650 °C. Rychlost ohřevu byla stejná jako v případě kalcinace, tedy 10 °C.min<sup>-1</sup>. Po celou dobu ohřevu byl otevřen druhý z dvojice odvodňovacích kohoutů 7 (viz obr. 3), aby kondenzát vznikající rozkladem Ca(OH)<sub>2</sub> mohl opouštět aparaturu, aniž by vnikal do analyzátoru CO<sub>2</sub>.

Aparatura byla proplachována dusíkem do okamžiku dosažení nulového údaje obsahu CO<sub>2</sub> na analyzátoru. Poté byl dusík zaměněn za výše uvedenou modelovou směs CO<sub>2</sub> a byl zahájen sběr dat z infračerveného analyzátoru až do okamžiku dosažení shodné hodnoty koncentrace oxidu uhličitého na vstupu i výstupu aparatury. Hodnota takto stanovené zdánlivé sorpční kapacity byla odečtena od všech sorpčních kapacit stanovených v průběhu testovacích cyklů vzorku.



**Obr. 3** Laboratorní aparatura vybavená parní regenerací sorbentu

1 – tlaková láhev s inertem, 2 – tlaková láhev se směsí CO<sub>2</sub>, 3 – jehlový ventil, 4 – průtokoměr, 5 – regulátor průtoku, 6 – vyvíječ páry, 7 – odvod kondenzátu (v průběhu parní reaktivace), 8 – nůžkový zvedák, 9 – válcová pec, 10 – předehřívací zóna reaktoru, 11 – zóna se vzorkem, 12 – regulátor předehřevu kapiláry, 13 – teploměr/datalogger, 14 – bypass reaktoru, 15 – vzdušný chladič, 16 – kontrolní průtokoměr, 17 – IR spektrometr, 18 – bubnový plynoměr, 19 – bypass analyzátoru, 20 – výstup plynu

**Fig. 3** Laboratory apparatus equipped with vapour regeneration of a sorbent

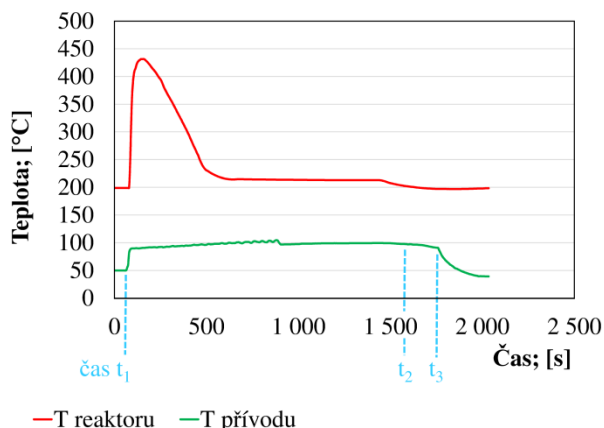
1 - pressure bottle with inert gas, 2 - pressure bottle with CO<sub>2</sub> mixture, 3 - needle valve, 4 - gas flow meter, 5 - gas flow controller, 6 - vapour generator, 7 - condensate drain (during re-activation phase), 8 - scissors lift, 9 - cylindrical oven, 10 - preheating zone, 11 - sample zone, 12 - capillary preheating controller, 13 - thermometer/datalogger, 14 - reactor's bypass, 15 - spiral cooler, 16 - comparative flow meter, 17 - IR spectrometer, 18 - drum gas meter, 19 - analyser's bypass, 20 - gas outlet

Poté, co byla dosažena požadovaná teplota, byl průtok dusíku zvýšen na 2 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> a udržován, dokud neustal odchod kondenzátu. Následně byl uzavřen kohout 7, čistý dusík byl při stejném průtoku nahrazen modelovou směsí 14 % molárních CO<sub>2</sub> a 86 % N<sub>2</sub> a byl zahájen sběr dat z teploměru, IR analyzátoru a průtokoměru. Použitá směs simulovala odprášené bezsírné spaliny např. z uhlé elektrárny. Karbonatace probíhala za izotermních podmínek do dosažení chemické rovnováhy, kdy se koncentrace oxidu uhličitého na vstupu a výstupu reaktoru vyrovnaly. Následovalo odstavení pece a samovolné vychladnutí reaktoru na laboratorní

teplotu, při níž byl zahájen další testovací cyklus opět kalcinací.

Pro správné vyhodnocení experimentů bylo nutné stanovit též mrtvý objem aparatury, způsobující časovou prodlevu mezi zavedením analytu do systému a zobrazením příslušné odezvy na analyzátoru CO<sub>2</sub>.

Mrtvý objem aparatury zkrusluje vyhodnocené údaje tím, že vytváří zdánlivý příspěvek k sorpční kapacitě. Mrtvý objem byl stanoven provedením slepého pokusu. Měření probíhalo za laboratorní teploty, a to po skončení posledního karbonatačního cyklu ve stavu, kdy byl vzorek v reaktoru zcela saturován CO<sub>2</sub>.



**Obr. 4** Změny teploty při zavedení páry  
čas  $t_1$  - otevření přívodu páry,  $t_2$  - skončení procesu  
hydratace,  $t_3$  - odstavení přívodu páry

**Fig. 4** Temperature changes during introduction of  
steam  
time  $t_1$  - steam inlet opened,  $t_2$  - end of hydration  
process,  $t_3$  - steam inlet closed

Výstupem provedených experimentů bylo více údajů. Konkrétně se jednalo o křivky porovnávající za stejných experimentálních podmínek změny průběhu uvolňování oxidu uhličitého při kalcinaci v návaznosti na počet prodělaných cyklů. Obdobně byly porovnávány průnikové křivky oxidu uhličitého, zaváděného do vrstvy vzorku při karbonataci. Jak již bylo uvedeno v odstavcích věnovaných popisu experimentů, byl porovnáván průběh kalcinace a karbonatace u vzorků periodicky podrobovaných parní regeneraci se vzorky pouze cyklicky kalcinovanými a karbonatovanými.

Matematickým vyhodnocením naměřených údajů pro každý cyklus byly vypočteny hodnoty hmotnosti oxidu uhličitého, který se uvolní při každém z realizovaných kalcinačních kroků. Z hlediska praktického využití vysokoteplotní sorpce byla nejdůležitějším údajem vypočtená hmotnost oxidu uhličitého, jenž byl při každém z opakovaných karbonatačních kroků sorbován na definované navázce testovaného vápence.

Po skončení cyklických testů byly k dispozici vzorky "opotřebovaného" vápence, které umožnily porovnat změny specifického povrchu a distribuce velikostí pórů v závislosti na počtu cyklů a přítomnosti, či absenci parní regenerace. K uvedenému účelu sloužilo měření adsorpce dusíku a její vyhodnocení pomocí teorie BET, prováděné automatickým analyzátozem Coulter SA 3100.

S ohledem na časovou náročnost měření na průtočné aparatuře byl počet cyklů bez zařazené regenerace parou omezen na šest. Počet cyklů se zařazenou parní regenerací byl zvýšen na deset, aby byl zřejmý efekt obnovení sorpční kapacity a potvrzen trend na křivce rovnovážných sorpčních kapacit.

Pro ověření měření na výše popsané průtočné aparatuře byly paralelně měřeny změny sorpčních kapacit pomocí analytického přístroje Quantachrome ASiQ

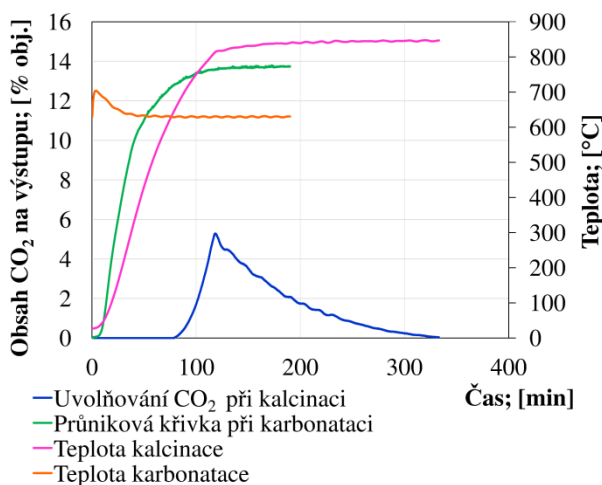
(výrobce Quantachrome), řadícího se mezi manometrické, neboli vakuové volumetrické sorpční analyzátoři pro studium sorpce plynů a par na porézních materiálech. Uvedený analyzátor neumožňuje zavádět další reaktant do procesu, a proto byl nasazen jako doplňková metoda k ověření poklesu sorpčních kapacit při cyklizaci karbonatace a kalcinace bez zařazení parní regenerace. Celkem bylo přístrojem Quantachrome AsiQ měřeno deset cyklů za následujících podmínek. Při fázi kalcinace sloužilo jako inertní atmosféra helium. Za průtoku He probíhal ohřev z laboratorní teploty na 950 °C rychlostí 20 °C.min<sup>-1</sup>. Po dosažení cílové teploty následovala 120 minut dlouhá izotermní prodleva s proplachem systému heliem. Poté proběhla za stejné teploty evakuace, trvající dalších 120 minut. Před zahájením karbonatace byl systém ponechán samovolnému chladnutí na laboratorní teplotu, přičemž byl obnoven průtok inertního plynu. Ve fázi karbonatace byl jako analyt používán technický CO<sub>2</sub> čistoty 2.5, který však, na rozdíl od průtočné aparatury, nebyl ve směsi s inertním plynem. Karbonatační fáze měření byla zahájena ohřevem vzorku z laboratorní teploty na 120 °C rychlostí 20 °C.min<sup>-1</sup> v atmosféře He. Následoval 30 min trvající proplach He za izotermních podmínek a poté ohřev s rampou 20 °C na finální karbonatační teplotu 650 °C opět za průtoku He. Při teplotě 650 °C proplach He pokračoval po dobu 120 minut, následovaný opět 120 minut trvající evakuací a po skončení evakuace vlastní sorpcí CO<sub>2</sub> do dosažení nasycení vzorku. Opakováním celého postupu byly získány údaje o sorpčních kapacitách po 10 cyklů dekarbonatace / karbonatace.

### 2.3. Výsledky a diskuse

Regenerace hydratací za použití vodní páry byla časově nejméně náročnou fází pracovního cyklu vápence. Celková délka procesu nepřesahovala 30 minut. Vliv tohoto procesu na účinnost sorpce CO<sub>2</sub> je podrobněji diskutován níže. Z hlediska praktického nasazení sorpčního záchytu CO<sub>2</sub> na vápencích však představuje určitý technický problém samovolný ohřev materiálu v důsledku reakční entalpie hydratačního děje a z toho plynoucí nutnost předchlazení materiálu na nízkou teplotu (200 °C). Aby bylo dosaženo uspokojivé ekonomiky provozu, je třeba uvolňované teplo ve fázi hydratace odvádět z reakčního prostoru a využívat jej v jiné fázi cyklu. Dále je v souvislosti s hydratací třeba zmínit, že tento proces je spojen se změnou hustoty vzorku, jak ukazuje tab. 1. Zatímco u těžené suroviny a u kalcinátu byla pyknometricky stanovená hustota prakticky totožná, po hydrataci a vysušení vzorku klesla z 2,8 na 2,4 g.cm<sup>-3</sup> a po karbonataci vzrostla pouze mírně na 2,5 g.cm<sup>-3</sup>. Tuto skutečnost je třeba zohlednit zejména v případě realizace fluidního zařízení. Konkrétní výsledky cyklických testů s periodickým zařazováním parní regenerace jsou následující.

Průběh křivky uvolňování oxidu uhličitého při kalcinaci a průnikové křivky analytu při následné karbonataci v posledním měřeném cyklu jsou znázorněny

v grafu na obr. 5. Na křivce výstupního obsahu CO<sub>2</sub>, uvolněného termickým rozkladem uhličitanu, jsou viditelné pravidelné oscilace. Jejich lokalizace přesně koreponduje s drobným kolísáním teploty v reaktoru v izotermní fázi kalcinace při 850 °C, vyvolaným nastavením parametrů regulátoru ohřevu pece (rozdíl mezi vypínací a zapínací teplotou). Podobné oscilace ve výstupním obsahu CO<sub>2</sub> však nebyly zaznamenány při testech s vyšší kalcinační teplotou [5]. Z tohoto důvodu lze usuzovat, že 850 °C je prakticky nejnižší kalcinační teplota, při níž lze v podmínkách průtočného reaktoru docílit úplnou dekompozici vápence, nezbytnou pro průběh karbonátové smyčky.



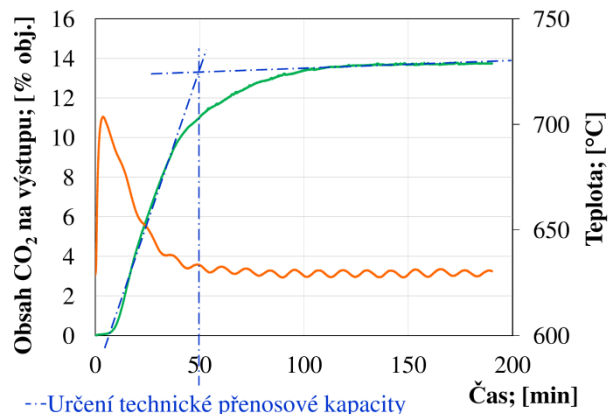
**Obr. 5** Dekarbonatace a karbonatace (10. cyklus)  
**Fig. 5** Decarbonation and carbonation (10th cycle)

Na obr. 5 lze porovnat rozdílné časy, které byly za daných podmínek nezbytné pro dosažení rovnovážného stavu u obou dílčích procesů kalcinace i karbonatace. Důvody, proč byla pro experimenty zvolena nejnižší možná kalcinační teplota, byly dva. Prvním důvodem byla snaha minimalizovat energetickou náročnost procesu a druhým důvodem bylo omezení teplotně závislé sintrace materiálu, jak je popsáno v úvodu tohoto článku.

Ohledně času kalcinace je zřejmé, že nižší konečná teplota vede při stejné rychlosti ohřevu (zde 10 °C·min<sup>-1</sup>) k prodloužení kalcinačního času. Konkrétně u zde testovaného vápence z Velkolomu Čertovy schody vzrostla doba, nezbytná k úplné dekarbonataci výchozího vzorku, ze 160 minut při konečné teplotě 1 000 °C na 320 minut při konečné teplotě 850 °C. Zatímco při cyklických testech bez zařazení parní regenerace se spolu s postupnou degradací sorpční kapacity zkracovala doba úplné dekarbonatace, při testech s periodickou parní regenerací zůstával výše uvedený čas téměř konstantní. Karbonatační teplota 650 °C byla na rozdíl od kalcinace ve všech testech stejná, neboť tato hodnota byla při předběžných zkouškách ověřena jako optimální.

Na obr. 6 je na průnikové křivce CO<sub>2</sub> při opětovné karbonataci v 10. cyklu vyznačen postup grafického

určení prakticky využitelné přenosové kapacity materiálu oproti kapacitě rovnovážné ("technická kapacita").



**Obr. 6** Průniková křivka karbonatace (10. cyklus)  
s vyznačením určení přenosové kapacity

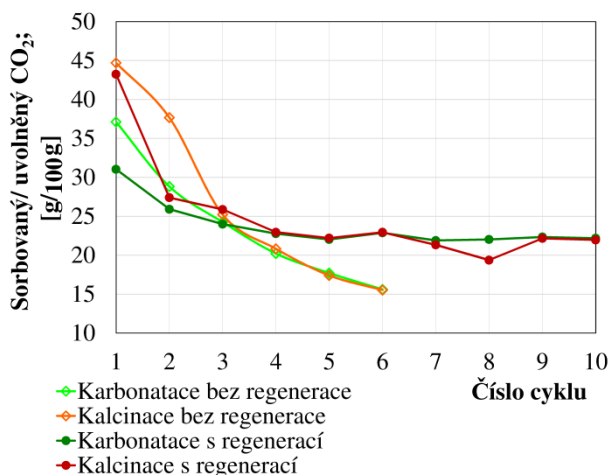
**Fig. 6** Carbonation breakthrough curve (10th cycle)  
with demonstration of transfer capacity evaluation

Rovnovážnou kapacitou je míněno množství oxidu uhličitého, jež je daným sorbentem zachyceno do okamžiku úplného nasycení vzorku, kdy se obsah CO<sub>2</sub> na výstupu z reaktoru vyrovná obsahu na vstupu. Naproti tomu prakticky využitelná přenosová kapacita je omezena přechodem mezi první fází karbonatace, jejímž řídicím dějem je chemická reakce, a druhou fází, jejímž řídicím dějem je difúze CO<sub>2</sub> do částic sorbentu [24]. Obě fáze byly u zde testovaného vzorku vizuálně rozlišitelné výraznou změnou směrnice tečny k příslušné větvi průnikové křivky. U některých vzorků jiných vápenců byl však uvedený přechod velmi nevýrazný a obtížně definovatelný. Ve fázi, jejímž řídicím dějem je difúze, probíhá karbonatace velmi nízkou rychlostí, která je pro technickou aplikaci nepoužitelná.

Výsledek experimentů, jenž je pro případnou průmyslovou realizaci metody vysokoteplotní sorpce CO<sub>2</sub> na vápencích zcela zásadní, je příznivý vliv parní regenerace na změnu sorpčních kapacit. Při střídání kalcinací a karbonataci bez zařazení tohoto kroku docházelo k poměrně významnému poklesu výchozích hodnot rovnovážných i technicky využitelných kapacit. Dle měření na průtočné aparatuře došlo v průběhu prvních šesti cyklů ke snížení rovnovážné sorpční kapacity z 37,1 na 15,6 g/100 g (vztaženo na 100 g navážky nekalcinované suroviny). Je nutné zmínit, že uvedená kapacita v šestém cyklu byla u vzorku z Velkolomu Čertovy schody nejvyšší ze všech dosud testovaných vápenců z různých lokalit, jejichž průměrná hodnota činila pouhých 8,6 g/100 g.

Při aplikaci periodické parní regenerace došlo po počátečním propadu, kdy regenerovaný vzorek v prvních dvou cyklech vykazoval nižší kapacity než vzorek parou neregenerovaný, k postupné stabilizaci

sorpčních kapacit. Po čtyřech cyklech se rovnovážná sorpční kapacita ustálila na průměrné hodnotě 22,3 g/100 g a technicky využitelná sorpční kapacita na průměrné hodnotě 20,4 g/100 g. Uvedená tvrzení názorně dokumentují grafy na obr. 7 a 8.



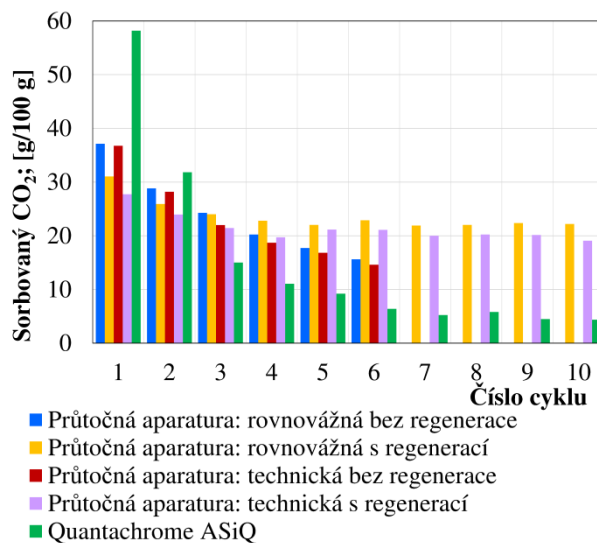
**Obr. 7** Změny sorpční kapacity při cyklizaci

**Fig. 7** Changes in sorption capacity during cyclised process

Změny sorpčních kapacit bez zařazení parní regenerace byly sledovány kromě průtočné aparatury i pomocí analyzátoru Quantachrome ASiQ. Jak je uvedeno v kapitole 2.2, uvedené zařízení vyhodnocuje průběh sorpce a desorpce na zcela jiném principu než průtočná aparatura. Na sloupcovém grafu na obr. 8 jsou patrné rozdíly v sorpčních kapacitách stanovených přístrojem ASiQ a naměřených na průtočné aparatuře.

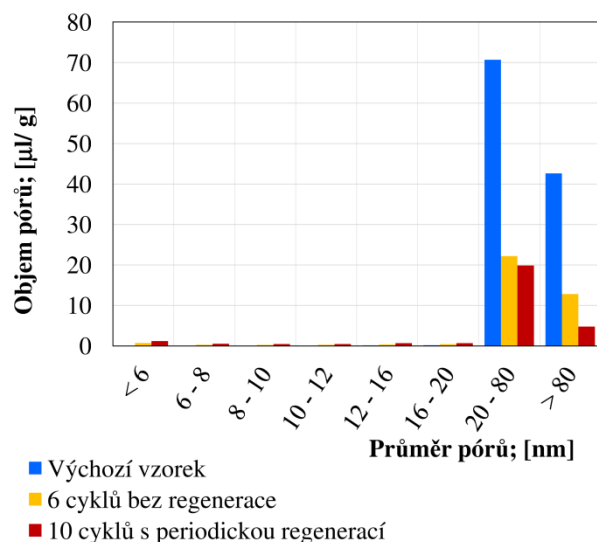
Průtočná aparatura měří za podmínek, jež se více blíží reálnému stavu v průmyslové technologii, a též navážky vzorků jsou v jejím případě řádově větší, než je tomu u analyzátoru ASiQ. Výsledky získané pomocí průtočné aparatury lze tedy považovat v tomto případě za průkaznější. Nicméně výsledky z analyzátoru ASiQ potvrdily trend poklesu sorpčních kapacit v případě, že do procesu není zařazen dodatečný regenerační krok.

V rámci výzkumu byla též hledána odpověď na otázku, jakým způsobem se projeví zařazení parní regenerace na specifickém povrchu a distribuci velikostí pórů u testovaných vzorků. Porovnání dílčích objemů pórů, stanovených pro 8 různých rozmezí jejich průměrů, je znázorněno na sloupcovém grafu na obr. 9. Dále byl zkonstruován rovněž sloupcový graf porovnávající celkový objem pórů a BET povrch tří různých kalcinátů. Graf je uveden na obr. 10. První kalcinát byl připraven z výchozího vápence a druhý z vápence podrobeného předtím šesti cyklům kalcinace a karbonatace (tj. 7. kalcinace, po níž již nenásledovala karbonatace). Třetí kalcinát byl připraven z vápence podrobeného deseti cyklům kalcinace a karbonatace se zařazenou periodickou reaktivací vodní parou (tj. 11. kalcinace, po níž již nenásledovala reaktivace ani karbonatace).



**Obr. 8** Porovnání kapacit stanovených přístrojem Quantachrome ASiQ a na aparatuře s pevným ložem

**Fig. 8** Comparison of capacities measured by Quantachrome ASiQ and by fixed-bed apparatus

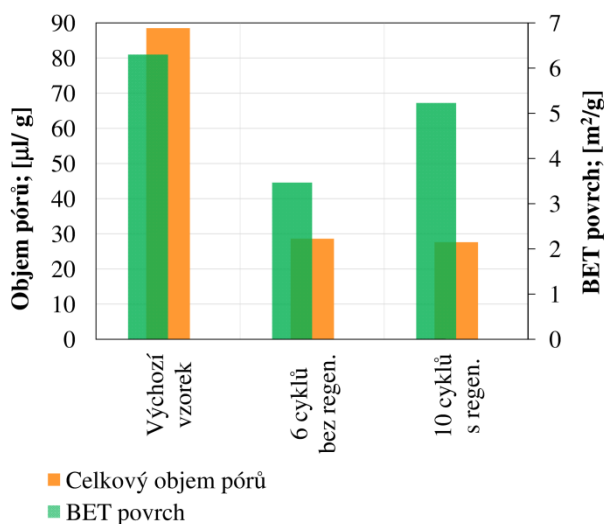


**Obr. 9** Distribuce velikostí pórů

**Fig. 9** Pore sizes distribution

Z uvedených grafů vyplývá několik zjištění. Bez ohledu na proces, jemuž byl vzorek vápence v rámci zde prezentovaných experimentů podroben, byly zjištěny v podstatě pouze póry o průměru 20 nm a větším. Z hlediska objemu pórů i naměřeného BET povrchu vykázal největší hodnoty vzorek připravený pouze jedinou kalcinací výchozího materiálu. Konkrétní hodnota specifického povrchu v tomto případě dosáhla téměř 6,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a celkový objem pórů 88,5 μl.g<sup>-1</sup>. Naproti tomu nejnižší hodnota objemu pórů byla stanovena u vzorku podrobeného deseti cyklům kalcinace/karbonatace se zařazenou parní regenerací a následně poslední kalcinací.





**Obr. 10** Porovnání BET povrchu a celkového objemu pórů

**Fig. 10** Comparison of BET surface and total pores volume

Vzhledem k tomu, že se regeneračním procesem podařilo stabilizovat rovnovážnou i „technickou“ sorpční kapacitu na úrovni 22,3 resp. 20,4 g/100 g, je zjevné, že celkový objem pórů není rozhodující faktor determinující sorpční kapacitu. Jiná situace však nastala v případě BET povrchu. Provedením parní regenerace se po již zmíněném počtu cyklů hodnota specifického povrchu zvýšila na 5,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> oproti vzorku, který prošel cyklickým zatěžováním bez zavádění páry, a který po šesti cyklech karbonatace a sedmi cyklech kalcinace vykázal BET povrch nedosahující ani 3,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Z toho vyplývá, že převedení CaO na Ca(OH)<sub>2</sub> s následným opětovným tepelným rozkladem účinně omezilo nežádoucí strukturální změny, jež způsobují diskutovaný pokles sorpční kapacity, a které se mimo jiné projevují i redukcí BET povrchu.

### 3. Závěr

Na základě provedených experimentů byly získány kvantitativní údaje o vlastnostech vybraného přírodního vápence, důležité pro návrh technologie vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého. Konkrétně byly shromážděny poznatky o změnách rovnovážných sorpčních kapacit a technicky využitelných přenosových kapacit při cyklickém střídání karbonatačních a kalcinačních fází vzorku podrobovaného periodické hydrataci zaváděním vodní páry do vrstvy temperovaného kalcinátu. Výsledky byly porovnávány s testy realizovanými bez zařazení hydratačního kroku, ale se zachováním všech ostatních fyzikálně-chemických podmínek.

Při nasazení periodické parní regenerace po každém kalcinačním kroku byl účinně potlačen pokles kapacity. Rovnovážná i technicky využitelná sorpční kapacita se po čtyřech cyklech ustálila na průměrné hodnotě 22,3 g/100 g, resp. 20,4 g/100 g. Pokud byl vzorek vystavován cyklickým kalcinacím a karbonatacím bez

regeneračního kroku, byl zaznamenáván setrvalý pokles kapacit.

Měřeními specifického povrchu, celkového objemu pórů a distribuce jejich velikostí byly rovněž ověřeny některé důležité skutečnosti. Byla vyloučena závislost celkového objemu pórů kalcinátu a dosahované sorpční kapacity. Naproti tomu bylo potvrzeno, že periodická regenerace vodní parou se po deseti cyklech u kalcinátu projevuje zvýšením BET povrchu na 5,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> oproti referenčnímu kalcinátu získanému bez zařazení regenerace vzorku. Spolu s výše uvedenou stabilizací sorpčních kapacit je toto zjištění důkazem, že parní hydratace umožňuje účinně blokovat nežádoucí sintraci materiálu a v případě průmyslového nasazení dané sorpční technologie by měla být uvažována jako vhodný podpůrný mechanismus.

Kromě dobrých sorpčních vlastností je třeba zmínit ještě jednu vlastnost zkoumaného vápence, která je podstatná pro využití tohoto materiálu při sorpci ve fluidních reaktorech. Touto vlastností je malá změna hustoty sorbentu při jednotlivých fázích procesu kalcinace / parní regenerace / karbonatace. Hustota kolísá v rozmezí 2,4 - 2,8 g.cm<sup>-3</sup>, což je v porovnání s některými jinými testovanými vápenci změna nepodstatná a užití ve fluidní technologii nenarušující.

### Seznam zkratk

BET	Brunauer–Emmett–Teller
CCS	Carbon (dioxide) Capture and Storage
CLC	Chemical-looping combustion

### Poděkování

Výsledky prezentované v tomto článku byly získány v rámci řešení projektu “Výzkum vysokoteplotní sorpce CO<sub>2</sub> ze spalin s využitím karbonátové smyčky”. Financování výzkumu bylo podpořeno grantem z Norska (č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015).

### Literatura

- Gomes, J. F. P. *Carbon Dioxide Capture and Sequestration: An Integrated Overview of Available Technologies*; Nova Science Publishers, 2013.
- Barker, R. The reversibility of the Reaction CaCO<sub>3</sub>=CaO+CO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 1973, 23, 733–743.
- Barker, R. The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 1974, 24 (4-5), 221–227.
- Alvarez, D.; Abanades, J., C. Pore-Size and Shape Effects on the Recarbonation Performance of Calcium Oxide Submitted to Repeated Calcination/Recarbonation Cycles. *Energy Fuels* 2005, 19 (1), 270–278.

5. Ciahotný, K.; Staf, M.; Hlinčík, T.; Vrbová, V.; Jílková, J.; Randáková, S. Removing carbon dioxide from flue gas using high temperature carbonate looping. *Paliva* 2015, 7 (3), 84–90.
6. Gupta, H.; Fan, L., S. Carbonation–Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41 (16), 4035–4042.
7. Liu, W.; Feng, B.; Wu, Y.; Wang, G.; Barry, J.; da Costa, J.C. Synthesis of sintering-resistant sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44(8), 3093–3097.
8. Chen, H.; Zhang, P.; Duan, Y.; Zhao, C. Reactivity enhancement of calcium based sorbents by doped with metal oxides through the sol–gel process. *Applied Energy* 2016, 162, 390–400.
9. Martavaltzi, C. S.; Pampaka, E. P.; Korkakaki, E. S.; Lemonidou, A. A. Hydrogen production via steam reforming of methane with simultaneous CO<sub>2</sub> capture over CaO–Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>. *Energy Fuel* 2010, 24, 2589–2595.
10. Li, Z.; Cai, N.; Huang, Y.; Han, H. Synthesis, Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent. *Energy Fuels* 2005, 19 (4), 1447–1452.
11. Reddy, E., P.; Smirniotis, P., G. High-Temperature Sorbents for CO<sub>2</sub> Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 7794–7800.
12. Lu, H.; Smirniotis, P., G.; Ernst, F. O. Nanostructured Ca-based sorbents with high CO<sub>2</sub> uptake efficiency. *Chem. Eng. Sci.* 2009, 64, 1936–1943.
13. Hong, L.; Khan, A.; Pratsinis, S.; Smirniotis, P. Flame-made durable doped-CaO nanosorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Energy Fuel* 2009, 23, 1093–1100.
14. Manovic, V.; Anthony, E., J. CaO-Based Pellets Supported by Calcium Aluminate Cements for High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 7117–7122.
15. Li, L.; King, D., L.; Nie, Z.; Li, X., S.; Howard, C. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel-Stabilized Calcium Oxide Absorbents with Improved Durability for High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture. *Energy Fuels* 2010, 24, 3698 – 3703.
16. Lu, H.; Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. Calcium oxide based sorbents for capture of carbon dioxide at high temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 3944–3949.
17. Wang, Q.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 42–55.
18. Hedin, N.; Chen, L.J.; Laaksonen A. Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from flue gas-aspects from materials and theoretical chemistry. *Nanoscale* 2010, 2, 1819–1841.
19. Manovic, V.; Anthony, E. J.; Grasa, G.; Abanades, J. C. CO<sub>2</sub> looping cycle performance of a high-purity limestone after thermal activation/doping. *Energy Fuel* 2008, 22, 3258–3264.
20. Manovic, V.; Anthony, E. J. Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO<sub>2</sub> capture cycles. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 1420–1425.
21. Česká geologická služba. <http://mapy.geology.cz/GISViewer/?mapProjectId=5> (accessed Oct 25, 2015).
22. Starý, J.; Kavina, P. *Surovinové zdroje České republiky*; Ministerstvo životního prostředí, Česká geologická služba – Geofond, 2004.
23. Galwey, A., K.; Brown, M., E. *Thermal Decomposition of Ionic Solids: Chemical Properties and Reactivities of Ionic Crystalline Phases*; Elsevier, 1999.
24. Nikulshina, V.; Gálvez, M., E.; Steinfeld, A. Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO<sub>2</sub> from air via the Ca(OH)<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub>–CaO solar thermochemical cycle. *Chemical Engineering Journal* 2007, 129 (1–3), 75–83.

### Summary

Marek Staf, Veronika Vrbová, Lenka Jílková, Barbora Miklová  
 University of Chemistry and Technology, Prague  
 Technická 5, 166 28 Praha 6, marek.staf@vscht.cz

### **Regeneration of sorption capacity of limestones for CO<sub>2</sub> capture by introduction of water vapour**

The study is concerned with investigation, whether hydration of calcined limestone is effective for elimination of the sorption capacity drop. An experimental method, verifying efficiency of the proposed regeneration approach, is described in the article. Also the relation among BET surface, pores volume and sorption capacity is discussed.

The theoretical part summarises the most important actual publications, dealing with the research of the sorption capacity restoration during cyclically realised high temperature chemisorption of CO<sub>2</sub>.

The following chapter describes a way of selection of the suitable experimental sample, based on preliminary tests applied on the set of 11 natural limestones, having variable chemical composition and acquired from the different quarries. One sample, which demonstrated the best equilibrium sorption capacities during the preliminary tests (15.6 g/100 g after 6 cycles), was chosen for the purposes of hydration experiments.

Testing of water vapour hydration of the calcined limestone was realised in the self-constructed laboratory apparatus with fixed bed reactor. The sample underwent thermal decomposition by heating from laboratory

temperature up to 850 °C with the heating rate 10 °C.min<sup>-1</sup> in the nitrogen atmosphere. After being cooled down to the temperature of 200 °C the sample was exposed to water vapour, introduced into its layer inside the reactor.

After termination of the hydration phase the reactor was heated to 650 °C, which was subsequently maintained constant until the end of the whole experimental cycle. Carbonation was realised using the mixture of 14 molar % CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> under isothermal conditions. The process, consisting of calcination, vapour hydration and carbonation was repeated in 10 cycles. By using the periodical vapour regeneration the undesired decrease of the sorption capacity was effectively suppressed. The equilibrium sorption capacity as well as the technically usable transfer capacity were stabilised after four cycles at the average values 22.3 g/100 g and 20.4 g/100 g respectively. In case the identical sample undergoes cyclical calcinations and carbonations without any hydration step continuous decrease in capacities is recorded. Apart from measurements in the above mentioned fixed bed apparatus this decrease was confirmed also by measurements on Quantachrome ASiQ gas adsorption analyser.

Evaluation of specific surface, total pores volume and pore sizes distribution enabled to clarify several important issues. A dependence of the sorption capacity upon the total pores volume was excluded. On the other hand periodical regeneration of the sample using water vapour is accompanied by increase the BET surface up to 5.2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, compared to the reference calcinate, obtained without hydration step. Together with the above mentioned stabilisation of sorption capacities this observation represents a proof that vapour hydration effectively suppresses the undesired sintering. Therefore introducing the water vapour should be estimated as suitable supporting mechanism for industrial application of the high temperature sorption technology. In addition, relatively low changes in the pycnometric density of the tested sample were detected during individual phases of the process. The value of density, measured after calcination, vapour regeneration and carbonation fluctuated in the range of 2.4 – 2.8 g.cm<sup>-3</sup>, which is the important factor for application of the limestones also in fluidised bed systems.