粉粒流動層で微粒子石灰石をか焼して得られた酸化カルシウム 粉体の細孔径とか焼率との関係

Relationship between Calcination Conversion and Pore Size of Calcined Lime Powder Produced from Fine Limestone Particles by a Powder-Particle Fluidized Bed

田 下 勉, 加 藤 邦 夫

Tsutomu TASHIMO, Kunio KATO

Pore size distribution and mean pore diameter of calcined lime powder produced by a powder-particle fluidized bed were measured and the effects of reaction temperature, average residence time of gas in the bed, CO_2 and conversion of limestone were investigated. In CO_2 -free atmosphere, small pores of less than $100 \text{ \AA}$ were mainly observed in the calcined lime. The mean pore diameter increased with the superficial residence time of gas in the bed, which is defined as the static bed height divided by the superficial gas velocity. When the superficial residence time of gas in the bed was constant, a strong relationship was found between the conversion of limestone and the mean pore diameter of calcined lime. Through this study, it was shown that calcium oxide powders with various pore structures can be easily produced in very short residence time of gas by the powder-particle fluidized bed.

Key Words : Pore Size Distribution, Porous Powder, Fluidized Bed, Calcium Oxide, Limestone

1. 緒 言

生石灰の慣用名をもつ酸化カルシウムは、固体科学における代表的塩基として化学工業の分野では産業廃棄物の無機処理に欠かせない重要な物質であり、化石燃料の燃焼ガス・石炭のガス化、都市ゴミの焼却などの脱硫・脱塩化水素における有用な吸収剤として利用されている。最近の環境問題対策がクローズアップされる中で、生石灰の高品質化すなわち活性の高い生石灰の需要がますます高まってきている。

生石灰は、炭酸カルシウムを主成分とする石灰石を熱分解する、いわゆるか焼操作によって製造される。か焼炉には従来、移動層型の炉あるいはロータリーキルンなどが用いられてきたが、これらの炉に供給する石灰石のサイズは5mm程度から15cm程度の塊状の石灰石である。そのため、か焼速度は非常に小さく、工業的には熱分解温度の $898^\circ\text{C}^{1)}$ (近年は熱分析装置

の進歩により 850°C 付近と訂正されている) をはるかに上回る $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ での操作が通例となっている。粒子の炉内滞留時間は2-10時間あるいはそれ以上に長く取る必要があるが、これは高温になるほど反応が粒子内の伝熱に支配されるためであり、粒子径が大きいことはマイナスの要因として働く。また、高温での長時間にわたるか焼操作では、炭酸ガスの放出によってできる生石灰特有の多孔質構造の大部分が焼き締まりにより失われるので、粒子径が大きいことは分解で放出される炭酸ガスの細孔内拡散に対してもまた反応抵抗となる。

本研究では、従来の手法とは全く異なる新しいアプローチとして、伝熱抵抗および二酸化炭素の生成物層内拡散抵抗のいずれも小さくしうる数 μm オーダーの微粒子の利用を考え、粉末状のいわゆるゲルダートのCグループ²⁾に属する付着・凝集性の強い炭酸カルシウム微粒子から直接酸化カルシウムを得る方法を考えている。このタイプの微粒子のみを通常の方法で流動化する場合、流動化しないものと微粒子が凝集して二次粒子を形成して流動化するものがある³⁾。その性質を逆に利用し、Fig. 1に示すように粗い媒体粒子の表面に付着させ、微粒子を層内に分散させながら均一に流動化して連続処理を行う。我々はこのプロセ

1999年10月22日受付
化学工学会第32回秋季大会(1999年9月、金沢)にて一部発表
群馬大学工学部生物化学工学科
(〒376-8515 群馬県桐生市天神町1-5-1) TEL 0277-30-1456
Department of Biological and Chemical Engineering,
Gunma University
(1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376-8515)

Table 1 Properties of coarse particles used in this experiment

Medium particles	d_{cp} (μm)	ρ (kg/m^3)	S (m^2/g)	U_{mf} (m/s)	U_t (m/s)
Sea Sand	420–840	2600	< 1	0.135*	5.87*

* at 1123 K

Table 2 Chemical composition of raw limestone after ignition

Limestone (Kuzuu)* (wt %)						
CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P	Ig-loss
55.53	0.17	0.05	0.02	0.04	0.005	43.72

* $d_{fp}=5\mu\text{m}$ ($S_0=2.1\text{m}^2/\text{g}$, $V_0=0.010\text{cm}^3/\text{g}$, $D_{a0}=272\text{\AA}$)
and $d_{fp}=23\mu\text{m}$ ($S_0=0.7\text{m}^2/\text{g}$)

Fig. 1 Principle of Powder-Particle Fluidized Bed (PPFB)

スを「粉粒流動層」と称している⁴⁾。このプロセスでは、微粒子は一次粒子に近い状態にあり反応律速となるだけでなく、層内での微粒子の平均滞留時間の推算値もガスのそれに比べて数百倍以上に長くなるため^{4,5)}，反応温度を下げて石灰石をか焼することが可能であると考えられ，従来のか焼炉から得られる生石灰に比べ多孔質構造を維持でき，活性の高い生石灰を製造できる可能性がある。

酸化カルシウム微粒子の細孔構造は，か焼条件を変えることにより様々に変化させることができる。か焼率に影響を及ぼす主な因子としては，か焼温度，石灰石微粒子の層内滞留時間，二酸化炭素濃度がある。著者らは，既往の研究においてか焼率と操作因子との関係を調査し，1073Kにおいて，ガスの層内平均滞留時間が0.4秒と短くても90%のか焼率となることを示した⁶⁾。また，生成された生石灰は，比表面積で従来に比べ1桁大きい $60\text{m}^2/\text{g}$ ，細孔容積では最大 $0.178\text{cm}^3/\text{g}$ と比較的多孔質な生石灰が得られること

を報告した^{7,8)}。本報では，このような細孔特性の流動層処理による挙動を知るため，得られる生石灰の細孔径分布や平均細孔径に及ぼす操作因子の影響，およびか焼率との関係について報告する。また，本手法により得られた生石灰粉末を，マッフル炉により焼成した生石灰の粉碎品およびロータリーキルン焼成生石灰(JIS特号)の粉碎品と比較した。

2. 実験

2.1 試料

Table 1に使用した媒体粒子の物性を示す。媒体粒子は，か焼反応に不活性で流動化の容易な平均粒径 $630\mu\text{m}$ の海砂(和光純薬工業株式会社)を用いた。

Table 2に石灰石粉末の化学組成を示す。石灰石は栃木県葛生産で，強熱減量後の化学組成値より計算される炭酸カルシウムの純度は99wt%である。

また，本研究で得られる生石灰粉末との比較試料として，吉澤石灰工業株式会社より試験粉末を2種類入手した。一つはマッフル炉にて焼成した生石灰(粒径1–2mm程度の石灰石を空気雰囲気下1173Kで8時間焼成したもので，酸化カルシウム重量分率94.73wt%)の粉碎篩い分け品($45\mu\text{m}$ 以下)で，もう一つはロータリーキルン焼成JIS特号生石灰(吉澤石灰工業株式会社の粉碎篩い分け品($150\mu\text{m}$ 以下)である。

2.2 実験方法

Fig. 2に実験装置の概略を示す。流動層反応器は内径3cm，高さ65cmのステンレス鋼製である。コンプレッサからの空気をエアフィルタ・シリカゲルカラムに通し，レギュレータで一定圧力に調整した後，ポンベからの二酸化炭素ガスを混合したものを流動化ガ

Table 3 Experimental conditions

Operating factors	Range
Calcination temperature, T (K)	1123–1173
Mean diameter of limestone, d_{fp} (μm)	5, 23
Superficial gas velocity, U (m/s)	0.25–1.0
Static bed height, L (m)	0.10–0.20
Feeding rate of limestone, F (g/h)	5–10
CO_2 concentration at inlet, C_{CO_2} (vol%)	0–20

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

スとした。この混合ガスを反応器底部のステンレス鋼製焼結板を通して供給し、媒体粒子を流動化した。反応器を電気炉にて設定温度まで加熱し、層内が定常状態に達した後に、マイクロフィーダ（MF-1型、鈴木商工社製）により石灰石粉末を分散板から高さ2cmのところに連続供給した。飛び出したか焼後の微粒子は出口ガスとともに水冷クーラーを通した後、その下流の円筒濾紙製フィルタで捕集した。

マイクロフィーダの微粒子吸引口は二重管構造で外管先端には水平方向に八つの小さな穴が開いており微粒子輸送用のガスが吹き出す。吸引口は常に同じ位置にあり、微粒子を充填したガラス管が上方へと回転しながら移動する過程で微粒子層表面から微粒子が吹き飛ばされ内管へと吸引されながら流動層内部に供給される仕組みになっている。なお、吸引口にはスクレーパがついており、ガラス管の上昇速度も回転速度を変えることでコントロールできるため5~20g/h程度の微量供給が比較的安定して行える装置となっている。

Table 3に本実験の操作範囲を示す。石灰石微粒子の供給速度5~10g/hの範囲では、二酸化炭素の入口濃度と出口濃度の差はか焼率90%程度を仮定して

も1%程度であるため、得られる酸化カルシウムの特性はほとんど変わらなかった。

2.3 固体分析

か焼率（熱分解率）は得られた生成物試料の熱重量分析から計算した。熱天秤（TCD-7000RH、真空理工社製）内で試料中の未反応成分（炭酸カルシウム）を完全に酸化カルシウムとなるまで加熱熱分解し、反応が停止したときの重量損失からか焼率を求めた。か焼率の計算方法は前報と同じ方法であり、(1)式から算出した⁶⁾。

$$X = 1 - \left(\frac{\Delta W_{\theta-c}}{W_c} \right) \left(\frac{M_{\text{CaO}} - \alpha \cdot M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} \right) \quad (1)$$

ここで $\Delta W_{\theta-c}$ は完全熱分解による重量損失量、 W_c は完全熱分解後の試料重量、 M は下付き添字の化合物の分子量、 α は石灰石中に存在する不純物の重量分率である。

生成物試料の細孔径分布と平均細孔径は窒素吸着脱離法により決定した。試料を 10^{-5} torr以下の減圧下、107℃で2時間加熱処理した後、全自動ガス吸着量測定装置（Autosorb 1-MP、Quantachrome社—ユアサイオニクス社製）により窒素の脱離等温線からB. J. H. 法により細孔を円筒形と仮定した細孔径分布を、また相対圧 $P/P_0=0.995$ 付近の窒素の吸着量から平均細孔径を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 細孔径分布

粉粒流動層内での石灰石微粒子のか焼の進行状況は、生成物の細孔径分布に影響を及ぼすと考えられる。そこで、反応温度をパラメータとして、粒径5 μm の石灰石をか焼した場合のか焼率と二酸化炭素濃度との関係を**Fig. 3**に、得られた生成物の細孔径分布を**Fig. 4**に示す。細孔径のピークは、二酸化炭素濃度の増加に伴いより大きい方へシフトしている。しかしながら、そのシフトは1123Kから1173Kへと高温になると若干小さくなっている。この原因としては、か焼率に及ぼす二酸化炭素濃度の影響が温度により異なる(**Fig. 3**)ことから、二酸化炭素の周囲分圧と平衡分圧(1123Kで48.4kPa¹⁾、1173Kで104.6kPa¹⁾)との差、ならびに温度と二酸化炭素濃度によるシンタリング効果が考えられる。一方、二酸化炭素濃度の増加や温度の低下に伴いか焼速度は減少するが、それらの影響は、粉粒流動層においても静止層高あるいはガス流速を様々にとり微粒子の層内滞留状況

Fig. 3 Relationship between calcination conversion and CO_2 concentration with calcination temperature as a parameter

Fig. 4 Pore size distributions of lime powders produced at 1123 K (a) and 1173 K (b) with CO_2 concentration as a parameter

を変化させ、か焼率を調べることによって確認されている⁸⁾。以上より、か焼がゆっくり行われる条件下では大きい細孔が形成されることが分かった。これは、後述する二酸化炭素のシンタリング触媒効果と関係していると考えられる。

Fig. 5 Comparison of pore size distributions for 5 μm and 23 μm limestone particles before and after calcined under the same condition

また、粉粒流動層内における微粒子の滞留時間は微粒子の粒子径に強く影響される⁴⁾。石灰石の粒子径が小さくなればなるほど、粉粒流動層内での滞留時間は長くなりか焼率は高くなる⁶⁾。したがって、細孔径の分布にも影響が現れると考えられる。**Fig. 5**は、同一条件下 ($T = 1173\text{K}$, $U = 0.45\text{m}$, $L = 0.10\text{m}$, $F = 10\text{g/h}$, $C_{\text{CO}_2} = 10\text{vol}\%$) で 5 μm および 23 μm の石灰石をか焼して得られた生石灰、およびか焼前の石灰石の細孔径分布を比較したものである。5 μm および 23 μm の石灰石とともに、か焼前はほとんど存在しなかった細孔も、か焼後は非常に多く見られるのが分かる。この条件で得られたか焼率、B. E. T. 比表面積、細孔容積、平均細孔径はそれぞれ 5 μm の場合で 0.87, 22.8 m^2/g , 0.132 cm^3/g , 229 $\text{\AA}$ 、また 23 μm の場合で 0.78, 39.1 m^2/g , 0.134 cm^3/g , 178 $\text{\AA}$ である。細孔径のピークは、23 μm 石灰石では 100 $\text{\AA}$ あたりに存在するのに対し、5 μm では 200 $\text{\AA}$ あたりに存在している。このようなピークの位置が異なる原因としては、粉粒流動層内での石灰石微粒子の滞留時間が関係していると考えられる。23 μm の石灰石は 5 μm の石灰石に比べ付着力が弱いので、層内で長く滞留できず、か焼時間が短かった結果、小さな細孔しか現れなかったと考えられる。この結果は、滞留時間が長いほど細孔が大きくなることを示唆している。

次に、本研究で得られた酸化カルシウム粉体の細孔特性を従来品と比較するため、マッフル炉焼成で得られた酸化カルシウムの粉碎品、およびロータリーキルン焼成で得られた酸化カルシウムの粉碎品との比較を行った。それらの細孔径分布の比較を **Fig. 6** に示す。粉粒流動層により得られた酸化カルシウムは、従来品に比べメソ細孔の非常に多い特有の多孔質構造を有しているのが分かる。粉粒流動層では媒体粒子の存在す

Fig. 6 Comparison of pore size distributions of calcined limes produced by a muffle furnace (MF-CaO), commercial rotary kiln (CM-CaO) and this method (PPFB-CaO)

る濃厚層は完全混合、それより上の微粒子の飛び出す希薄層は押し出し流れとなり、従来の気-固接触型のか焼炉とは条件を異にしている。本実験条件下での石灰石粉末の層内平均滞留時間は、加藤らの推算式^{4, 5)}によると1.5分から3分程度である。このような特殊な条件下では、メソ細孔が非常に多く生成されやすいと考えられる。しかしながら、従来品については粉碎工程を経たからの測定であるため、粉碎する際に空気中の湿気による水和や、粉碎による細孔構造の破壊といった物理的・化学的变化は避けられないと考えられる。そのため、本研究で得られた微粒子の生石灰の特性を評価する比較試料としての妥当性は判断がつきにくい。よって、Fig. 6の結果は参考データとして捉える方がよいと思われる。

3. 2 平均細孔径

二酸化炭素を含むガス中で炭酸カルシウムをか焼すると、細孔の大きい酸化カルシウムとなることが報告されている^{9, 10, 11)}。しかし、これらの報告では、粒子径が1000 μm 程度あるいは篩い下径250 μm などの比較的大きい石灰石をか焼した場合である。一方、粒子径が10 μm 以下の微粒子では、熱移動および二酸化炭素の生成物層内拡散の影響は無視できるほど小さくなり、化学反応律速となることが知られている¹²⁾。よって、粉粒流動層においては、二酸化炭素を含むガス中においてもか焼速度は大きいと考えられ、滞留時間も従来に比べ短いことから、生成物の細孔特性は操作条件に敏感に反映されるものと考えられる。

そこで、粉粒流動層における微粒子の滞留時間を様々に変化させた場合の平均細孔径を調べた。実際、粉粒流動層内における微粒子の滞留時間を実測するの

Fig. 7 Relationship between mean pore diameter of the lime and average residence time of gas in the bed with calcination temperature and CO_2 concentration as parameters
0 % CO_2 at (○) 1123 K; (●) 1173 K
10 % CO_2 at (△) 1123 K; (▲) 1173 K
20 % CO_2 at (□) 1123 K; (■) 1173 K

は困難であるため、次のアプローチを行った。粉粒流動層においては、微粒子の平均滞留時間は、使用する微粒子の粒子径などの物性が同じであれば、ガスの媒体粒子層内平均滞留時間に比例することが知られている⁴⁾。従って、ここでは微粒子の滞留時間に関するパラメータとして、静止層高 L を空筒基準ガス速度 U で除した「ガスの媒体粒子層内見かけ滞留時間 τ 」を新たに定義し、生成物の平均細孔径との関係を調べた。

Fig. 7 に、二酸化炭素濃度をパラメータとして、1123K および 1173K においてガスの媒体粒子層内見かけ滞留時間を変化させたときの生成物の平均細孔径を示す。なお、か焼率は1123K の場合において、二酸化炭素濃度20 %で0.34～0.70、10 %で0.69～0.86、0 %で0.84～0.93の範囲にあり、1173K の場合において20 %で0.81～0.84、10 %で0.82～0.87、0 %で0.85～0.94の範囲にある⁸⁾。二酸化炭素を含まないガスでか焼を行った場合、平均細孔径は100 Å程度であったが、二酸化炭素濃度の増加に伴い200～300 Åと大きくなっている。また、低い温度ほど二酸化炭素濃度の影響を強く受け、大きな細孔が生成されているのが分かる。

二酸化炭素は、炭酸カルシウムの熱分解においてはシンタリングに対して触媒作用を示す^{10, 13, 14)}。これは、二酸化炭素分子が酸化カルシウムの表面に化学吸着し、短寿命の炭酸カルシウムが形成されるためだと考えられている。短寿命の炭酸カルシウムの形成によ

Fig. 8 Dependent relationship of mean pore diameter to calcination conversion

り隣接する酸化カルシウム結晶が架橋されていき、二酸化炭素分子が結晶構造体から抜ける頃には酸化カルシウム結晶の再編成が起り、表面自由エネルギーが最も小さくなる結晶構造へと変化する。その過程で小さい細孔が消失し、大きな細孔が形成されるといわれている。しかし、そういった二酸化炭素のもつシンタリング触媒作用は限られた温度範囲でしか発現せず、温度が高すぎれば架橋が熱力学的に不安定となり、逆に低すぎれば二酸化炭素分子の酸化カルシウム結晶構造体への浸入が遅くなり、滞留時間によってはシンタリングが認められるほどに至らない。粉粒流動層の場合、微粒子の層内平均滞留時間はガスのそれに比べて数百倍以上長い状況にあるため、こういった滞留時間の要素と二酸化炭素のもつシンタリング効果の要素との組み合わせから、各条件における細孔特性が決定と考えられる。また温度が低い場合、ゆっくりしたか焼により炭酸ガスの放出が緩やかになるので、酸化カルシウムのグレインが大きい結晶へと再編成されやすくなり、小さい細孔が消失し大きい細孔となる結果、平均細孔径が増大したと考えられる。

3. 3 か焼率と平均細孔径

粉粒流動層における炭酸カルシウムの熱分解過程を評価するためには、熱分解率（か焼率）とそのとき得られる生成物の物理特性との関係を明らかにすることが重要である。Fig. 8に、生成物の平均細孔径とか焼

率との関係を示す。炭酸カルシウム微粒子の滞留時間が一定の場合、平均細孔径とか焼率の間に相関関係が認められ、平均細孔径はか焼率の増加とともに減少した。この条件ではガスの媒体粒子層内見かけ滞留時間が0.22秒と非常に短いため、か焼率を上げるために二酸化炭素濃度を小さくして処理すると、シンタリング効果が減少するので平均細孔径が小さくなったと考えられる。また、か焼率は温度、炭酸カルシウム微粒子の滞留時間、二酸化炭素濃度に影響される⁵⁾ことから、Fig. 8の結果は、これらの因子により一義的に決定されるか焼率から平均細孔径をおおよそ予測できることを意味している。

4. 結 論

粉粒流動層で得られた酸化カルシウム微粒子の細孔構造を窒素吸着脱離法により決定し、か焼率との関係を調べた結果、以下のような結論を得た。

- (1) 二酸化炭素濃度の増加に伴い細孔は大きくなり、この傾向は温度が低いほど顕著になることが分かった。シンタリング効果は二酸化炭素濃度、か焼速度、滞留時間の三つの要素の組み合わせから決まるものと推察された。
- (2) 微粒子の粒子径が小さくなるほど細孔が大きくなるのは、微粒子の付着力が増し媒体粒子層内での滞留時間が長くなったことによる効果と考えられる。
- (3) 従来品と比べ、粉粒流動層で得られる酸化カルシウムは、メソ細孔の非常に多い多孔質な構造を有することが分かった。
- (4) 粉粒流動層で生成される酸化カルシウム微粒子の平均細孔径は、滞留時間一定の下ではか焼率からおおよそ予測できるものと推察された。

謝 辞

本研究は群馬県における地域研究開発促進拠点支援事業の可能性試験の助成を得て行われた。また本研究を行うにあたり、石灰石および生石灰の粉体試料は吉澤石灰工業株式会社よりご提供いただいた。ここに心より謝意を表する。

Nomenclature

C_{CO_2} : CO_2 concentration of fluidizing gas (vol %)	L : static bed height of coarse particles (m)
d_{cp} : mean volume diameter of coarse particles (μm)	M : molecular weight of subscript compound (g/mol)
d_{fp} : mean volume diameter of fine particles (μm)	S : B. E. T. specific surface area (m^2/g)
D : B. J. H. pore diameter of produced lime ($\text{\AA}$)	T : calcination temperature (K)
D_a : mean pore diameter of produced lime ($\text{\AA}$)	U : superficial gas velocity (m/s)
F : feeding rate of limestone (g/h)	

U_{mf} : calculated minimum fluidization velocity	(m/s)		decomposition in thermobalance	(g)
U_t : calculated terminal velocity	(m/s)	α	: weight fraction of inert compounds in raw limestone	(-)
V : cumulative pore volume of produced lime	(cm ³ /g)	ρ	: density of medium particles	(kg/m ³)
X : calcination conversion	(-)	τ	: superficial residence time of gas in the bed defined as L/U	(s)
W_c : weight of sample after complete decomposition in thermobalance	(g)	Subscript		
ΔW_{0-c} : total weight loss of sample after complete		0	: initial value	

References

- 1) Hartman, A. and M. Martinovský : "Thermal Stability of the Magnesian and Calcareous Compounds for Desulfurization Processes", *Chem. Eng. Comm.*, **111**, 149-160 (1992)
- 2) Geldart, D. : "Types of Gas Fluidized Bed", *Powder Technol.*, **7**, 285-292 (1973)
- 3) Morooka, S., K. Kusakabe, A. Kobata and Y. Kato : "Fluidization State of Ultrafine Powders", *J. Chem. Eng. Japan*, **21**, 41-46 (1988)
- 4) Kato, K., T. Takarada, N. Matsuo, T. Suto and N. Nakagawa : "Residence Time Distribution of Fine Particles in a Powder-Particle Fluidized Bed", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **17**, 970-975 (1991), (*Int. Chem. Eng.*, **34**, 605-610 (1994))
- 5) Kato, K., M. Maeno and T. Takahashi : "Bed Expansion in a Fluidized Bed with Horizontal Multi-Tube Internals", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **6**, 522-526 (1980)
- 6) Tashimo, T., T. Suto, J. Murota and K. Kato : "Calcination of Fine Limestone Particles by a Powder-Particle Fluidized Bed", *J. Chem. Eng. Japan*, **32**, 374-378 (1999)
- 7) Tashimo, T., T. Suto and K. Kato : "Production of Highly Porous Lime from Fine Limestone Particles by a Powder-Particle Fluidized Bed", Proc. of 6th Internat. Conf. Circulating Fluidized Bed, pp. 555-560, Würzburg, Germany (1999)
- 8) Tashimo, T., J. Murota, T. Suto and K. Kato : Submitted to *J. Chem. Eng. Japan*
- 9) Ulerich, N. H., E. P. O'Neill and D. L. Keairns : "A Thermogravimetric Study of the Effect of Pore Volume-Pore Size Distribution on the Sulfation of Calcined Limestone", *Thermochim. Acta*, **26**, 269-282 (1978)
- 10) Fuertes, A. B., D. Alvarez, F. Rubiera, J. J. Pis and G. Marbán : "Surface Area and Pore Size Changes during Sintering of Calcium Oxide Particles", *Chem. Eng. Comm.*, **109**, 73-88 (1991)
- 11) Ersoy-Merişboyu, A. and S. Küçükbayrak : "Effect of Calcination Conditions on the Physical Properties of Sorbents Used for Sulfur Dioxide Removal", *Energy Sources*, **17**, 641-653 (1995)
- 12) Hu, N. and A. W. Scaroni : "Calcination of Pulverized Limestone Particles under Furnace Injection Conditions", *Fuel*, **75**, 177-186 (1996)
- 13) Borgwardt, R. H. : "Calcium Oxide Sintering in Atmospheres Containing Water and Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 493-500 (1989)
- 14) Newton, G. H., S. L. Chen and J. C. Kramlich : "Role of Porosity Loss in Limiting SO₂ Capture by Calcium Based Sorbents", *AIChE J.*, **35**, 988-994 (1989)