Verbesserung der Abscheideleistungen bei optimiertem Additiveinsatz

Dipl.-Ing. Rudi Karpf

ete.a Ingenieurgesellschaft mbH, Lich

3. Tagung Trockene Abgasreinigung:
Rauchgasreinigungstechniken für
Festbrennstoff−Feuerungen und die thermische Prozesstechnik
Essen, 08. - 09. November 2007

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

2 Grundlagen der Abscheidemechanismen bei den trockenen Rauchgasreinigungsverfahren

3 Voraussetzungen für einen optimierten Additiveinsatz

4 Optimierungspotentiale

4.1 Besonderheiten der Sprühabsorption

4.2 Substitution der Sprühabsorption durch reine Verdampfungskühlung

4.3 Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte

- Weiterentwicklungen / PTU-Verfahren -

5 Optimierte Anlagenkonzepte

6 Zusammenfassung

7 Literatur

1 Einleitung

Durch eine permanente Weiterentwicklung der trockenen Rauchgasreinigungs-verfahren in den letzten Jahren, stehen dem Markt sehr leistungsfähige aber auch gleichzeitig energieeffiziente und kompakte Techniken zur Verfügung.
Das führte dazu, dass nahezu alle Neuanlagen mit einer trockenen Rauchgasreinigung ausgestattet wurden. Aber auch sehr viele bestehende Anlagen, die eine aufwendige und vor allem energieintensive Rauchgasreinigungsanlage betreiben, stellen sich die Frage, in wieweit es Möglichkeiten gibt, die vorhandene Anlage auf eine effektive trockene Rauchgasreinigung umzurüsten.
Die in der trockenen Rauchgasreinigung eingesetzten Additive sind Natriumhydrogen-carbonat ($NaHCO_3$) sowie Branntkalk (CaO) bzw. Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$).
In dem vorliegenden Beitrag werden zunächst die Grundlagen für den Einsatz der beiden Additive dargelegt. Ein Schwerpunkt bildet die konditionierte Trockensorption mit Kalk, da Kalk grundsätzlich das günstigste Additiv ist, jedoch die Berücksichtigung von mehr Prozessgrößen für die Erreichung einer effektiven Schadgasabscheidung erfordert.
Es werden verschiedene Möglichkeiten und Optimierungspotentiale, insbesondere von existierenden Anlagen, aufgezeigt.

2 Grundlagen der Abscheidemechanismen bei den trockenen Rauchgasreinigungsverfahren

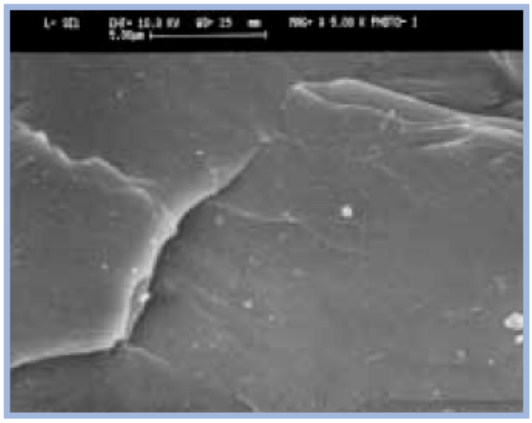
Trockensorptionsverfahren sind Abgasreinigungsverfahren, die weder Nasswäscher noch Elektrofilter(als Vorentstauber) benötigen. Die Staub- und Schadstoffabscheidung erfolgt simultan an einem Gewebefilter. Hierbei wird ein pulverförmiges Reagenz (Natriumhydrogencarbonat oder Kalkhydrat) in den Rauchgasstrom geblasen und danach an einem Gewebefilter (Schlauchfilter) abgeschieden. Durch chemische Reaktionen zwischen dem Reagenz und den gasförmigen Schadstoffen Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) und Schwefeldioxid (SO_2) werden diese Schadstoffe an dem Reagenz gebunden. Deshalb bezeichnet man dieses Sorptionsverfahren auch als *Chemisorption*.

Die Effektivität der Schadstoffabscheidung wird von folgenden Faktoren beeinflusst:

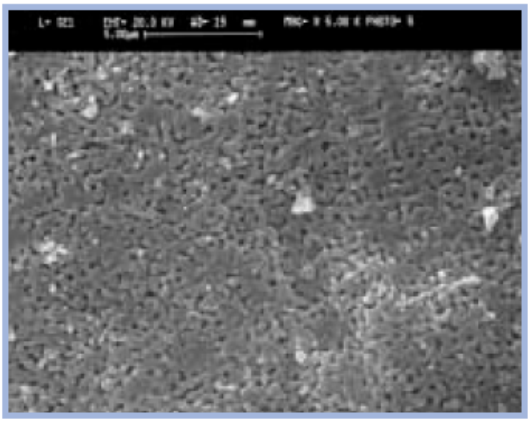
- Oberflächenstruktur des Sorbens
  - *spezifische Oberfläche:* Stoffaustauschfläche für die chemischen Reaktionen
  - *Porenvolumen:* innere Oberfläche für die Adsorption der Schadstoffmoleküle
- chemische Natur des Sorbens und der Schadstoffe
  - *Selektivität:* erhöhte Reaktivität gegenüber bestimmten Schadstoffen
  - *Reaktivität:* stabile Reaktionsprodukte, Stöchiometrie
  - *Thermodynamik* und *Kinetik:* Gleichgewichtslage, Reaktionsgeschwindigkeit
- Konzentration bzw. Partialdruck der Schadstoffe
  - *Abscheidegrad und Triebkraft:* Differenz zwischen den Rohgas- und Reingaskonzentrationen der Schadstoffe
  - *Thermodynamik* und *Kinetik:* Gleichgewichtskonstante (MWG)
- Temperatur
  - *Taupunktabstand:* relative Rauchgasfeuchte und Schwefelsäuretaupunkt
  - *Thermodynamik* und *Kinetik:* Freie Reaktionsenthalpie, Entropiezunahme
- Gegenwart anderer Stoffe (z.B. H_2O, $CaCl_2$ etc.)
  - *Rauchgaskonditionierung:* Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte
  - *Hydrathülle:* Ionenbildung in flüssiger Phase erhöht Reaktionsgeschwindigkeit
  - *Reststoffrezirkulation:* Einfluss von $CaCl_2$, SO_2-Beladung von AK bzw. HOK
- Verweilzeit der Reagenzpartikel im Rauchgastrom (Reaktionszeit)
  - *Flugstromphase:* Verweilzeit der Reagenzpartikel im Rauchgasweg von der Reagenzeindüsung bis zu der Abscheidung im Gewebefilter
  - *Filtartionsphase:* Filterkuchenschicht auf den schlauchförmigen Filtermedien im Gewebefilter

Ein von der Rauchgasfeuchte unabhängiges trockenes Rauchgasreinigungs-verfahren ist der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat oder Natriumbicarbonat ($NaHCO_3$) als Additiv. Natriumbicarbonat ($NaHCO_3$) zersetzt sich bei etwa >140°C im Rauchgas zu Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Kohlendioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O). Dabei hinterlassen die gasförmigen Zersetzungsprodukte des Bicarbonats, die CO_2- und H_2O-Moleküle, nach dem Übergang in die Gasphase Lücken bzw. Löcher im Reagenzpartikelkorn, sodass hierdurch Natriumcarbonat mit einer hohen spezifischen

Oberfläche entsteht. Das frisch erzeugte Natriumcarbonat ist daher reaktiver als das normale Kalkhydrat.



Natriumbicarbonat vor der thermischen Aktivierung : sehr glatte Kornoberfläche



Natriumcarbonat mit einer hohen spezifischen Oberfläche nach der thermischen Aktivierung : hochporöse Kornoberfläche.

Abb.: 1 REM-Aufnahmen der Kornoberfläche von Natriumhydrogencarbonat vor und nach der thermischen Aktivierung [1]

Die Reaktivität der betreffenden Schadgaskomponenten gegenüber Natriumbicarbonat lässt sich wie folgt einteilen:

$$SO_3 > HCl > SO_2 >> HF > CO_2$$

Die für die Abscheidung erforderlichen Additivmengen müssen nicht weit überstöchiometrisch dosiert werden, sodass oftmals eine 0,1 – 0,4fache stöchiometrische Zugabe genügt. Natriumhydrogencarbonat hat bezogen auf die Äquivalenz bei chemischen Reaktionen lediglich eine stöchiometrische Wertigkeit von 1 im Vergleich zu Kalkhydrat, das eine stöchiometrische Wertigkeit von 2 besitzt. D.h., für die Abscheidung von 1 Mol des zweiwertigen SO_2 sind 2 Mol $NaHCO_3$ jedoch nur 1 Mol $Ca(OH)_2$ erforderlich. Bei dem Natriumhydrogencarbonat wird daher der Vorteil der günstigeren Stöchiometrie durch den Nachteil bei der stöchiometrischen Wertigkeit ausgeglichen, sodass hier insgesamt keine Abnahme des Reagenzbedarfs vorliegt.

(2.1) $2\ NaHCO_3 \xrightarrow{\sigma > 140°C} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

(2.2) $Na_2CO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2$

(2.3) $Na_2SO_3 + ½\ O_2 \rightarrow Na_2SO_4$

(2.4) $Na_2CO_3 + 2\ HCl \rightarrow 2\ NaCl + CO_2 + H_2O$

(2.5) $Na_2CO_3 + 2\ HF \rightarrow 2\ NaF + CO_2 + H_2O$

Durch die thermische Zersetzung des Natriumhydrogencarbonats entsteht das eigentliche Reagenz Na_2CO_3 (siehe o.g. Reaktionsgleichungen). Die gasförmigen Zersetzungsprodukte CO_2 und H_2O werden hierbei an den Rauchgasstrom abgegeben, so dass die Reagenzmasse insgesamt abnimmt und sich die anfallende Reststoffmenge im Vergleich zu der Trockensorption mit Kalkhydrat verringert.
Die Anforderungen an den Prozess für eine effektive Schadgasabscheidung bestehen darin, dass über ein Aufmahlen des Natriumbicarbonats eine große Oberfläche und somit Stoffaustauschfläche geschaffen sowie eine Mindestverweilzeit von 2 Sekunden bei einer Temperatur >140°C sichergestellt werden muss.

Bei der Verwendung von Kalkhydrat als Reagenz kommt es zu folgenden Reaktionen mit den o.g. gasförmigen Schadstoffen:

(2.6) $Ca(OH)_2 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + 2\ H_2O$

(2.7) $Ca(OH)_2 + 2\ HF \rightarrow CaF_2 + 2\ H_2O$

(2.8) $Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O$

(2.9) $Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$

(2.10) $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

Üblicherweise lassen Bruttoreaktionsgleichungen und thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen keine Aussage über die Reaktivität der einzelnen Schadgaskomponenten zu.
Die Reaktivität der betreffenden Schadgaskomponenten gegenüber Kalkadditiven lässt sich wie folgt einteilen:

$$SO_3 > HF > HCl >> SO_2 > CO_2$$

Da über die Massenverteilung die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen eines Adsorbensteilchen mit CO_2 viel größer ist als z.B. die eines HCl-Moleküls, lässt das, trotz der schlechteren Reaktivität von CO_2, zunächst auf eine große Bildung von Calciumcarbonat ($CaCO_3$) schließen (vgl. Kap. 4.1).
Untersuchungen und Betriebserfahrungen haben gezeigt, dass bei einer Schadstoffabscheidung mit Kalkhydrat die Abscheideleistung unter bestimmten Bedingungen verbessert werden kann. Hierzu zählt vor allem die Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte φ.

Der Chlorwasserstoff reagiert mit Calciumhydroxid zu Calciumchlorid, was in dem der konditionierten Trockensorption üblichen Temperaturbereichs von 130-150°C als Dihydrat vorliegt

(2.11) $Ca(OH)_2 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 x 2\ H_2O$.

Die HCl-Einbindung verläuft gegenüber der SO_2-Einbindung energetisch bevorzugt, da die Aktivierungsenergie für die Reaktion im Niedertemperaturbereich gegenüber SO_2 niedriger ist. Die Abscheidung von HF stellt aufgrund der hohen Reaktivität keine Schwierigkeit dar und wird deshalb nicht näher betrachtet.
Generell spielt für die Abscheidung saurer Schadgase (HCl, SO_2, HF), mit Ausnahme von SO_3, die Lösungsgeschwindigkeit in wässrigem Medium eine entscheidende Rolle, auch bei trockener Additivzugabe. Denn der stets vorhandene Wasserdampf im Rauchgas bildet eine Hydrathülle um die Feststoffpartikel, wodurch die Reaktionskinetik gegenüber reiner Trockensorption außerordentlich begünstigt wird. Das bedeutet, dass Adsorptions- und Absorptionsvorgänge nebeneinander ablaufen. Dabei begünstigt die Hydrathülle den Stoffübergang Gas-/Partikeloberfläche und die Porendiffusion durch gewisse Löseeffekte, die im molekularen Bereich schnelle Ionenreaktionen ermöglichen. Aus diesem Grund spielt insbesondere für hohe SO_2-Abscheideleistungen das Vorhandensein von HCl, respektive $CaCl_2$, eine große Rolle, da man zur Ausbildung der Hydrathülle sich die hygroskopischen Eigenschaften des Calciumchlorids, wie in Abb.1 gezeigt, zu Nutzen macht.

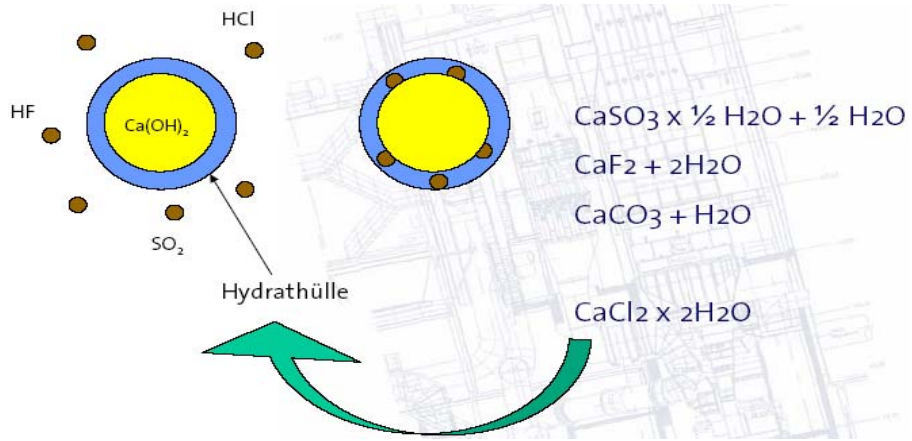


Abb.2 Ausbildung der Hydrathülle an einem Kalkpartikel

Des Weiteren wurde in [2] ermittelt, dass es eine Zwischenreaktion von bereits gebildeten Calciumchlorid mit Calciumhydroxid gemäß Gl. 2.12 und 2.13 gibt.

(2.12) $Ca(OH)_2 + HCl \rightarrow Ca(OH)Cl + H_2O$

(2.13) $Ca(OH)Cl + HCl \leftrightarrow CaCl_2 + H_2O$

Bei der Trockensorption mit Kalkhydrat verbessert sich die Abscheidung von SO_2 bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid im Rauchgasstrom im Vergleich zu der separaten Abscheidung bei alleiniger Anwesenheit im Rauchgasstrom. Im Gegensatz dazu verschlechtert sich die Abscheidung von Chlorwasserstoff unter den gleichen Bedingungen.
Daraus kann man schließen, dass das Zwischenprodukt Calciumhydroxidchlorid aus der Reaktion von Kalkhydrat mit Chlorwasserstoff (siehe Gl.2.12) auch mit dem Schwefeldioxid reagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Reaktion muss demnach größer sein als bei der Reaktion des Kalkhydrates mit Schwefeldioxid (siehe Gl.2.8), was bei unveränderten Reaktionsbedingungen (Druck und Temperatur) nur mit einer höheren Reaktivität des Calciumhydroxidchlorides erklärt werden kann.
Calciumhydroxidchlorid wird aber nicht nur bei der Reaktion von Chlorwasserstoff mit Kalkhydrat gebildet. Es entsteht auch im Reststoffprodukt aus dem Gewebefilter als Folge der Reaktion von überschüssigem Kalkhydrat mit Calciumchlorid.

(2.14) $Ca(OH)_2 + CaCl_2 \leftrightarrow 2\ Ca(OH)Cl$

Wie kann eine höhere Reaktivität des Calciumhydroxidchlorides bei der Reaktion mit dem Schwefeldioxid gegenüber dem Kalkhydrat erklärt werden? Die Betrachtung des Molekülaufbaus ist bei der Aufklärung dieser Frage sehr hilfreich:

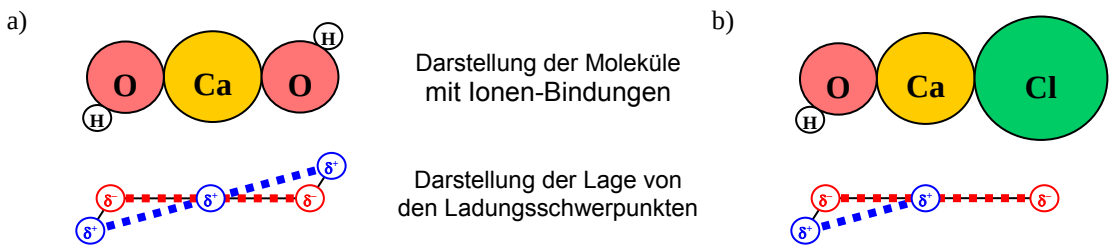


Abb. 3 Molekülaufbau und Dipoleigenschaften von a) Kalkhydrat und b) Calciumhydroxidchlorid

In dem Kristallgitter eines Salzes treten hauptsächlich Ionen-Bindungen auf. Bei Anwesenheit von flüssigem Wasser kommt es zur Solvatation der Moleküle und zur Ionenbildung. Die Darstellung der $Ca(OH)_2$- und der Ca(OH)Cl-Moleküle mit Ionen-Bindungen entspricht somit der Form mit der größten Wahrscheinlichkeit.

Die Darstellung der Lage der Ladungsschwerpunkte zeigt, dass bei dem Kalkhydrat die Ladungsschwerpunkte übereinander fallen und somit kein Dipolmoment entsteht.
Bei dem Calciumhydroxidchlorid liegt der Schwerpunkt der δ^+-Ladung zwischen dem H- und dem Ca-Atom, während der Schwerpunkt der δ^--Ladung in etwa mit der Lage des Ca-Atoms zusammenfällt. Daraus ergibt sich ein schwaches Dipolmoment, das die räumliche Orientierung von Molekülen bei einer chemischen Reaktion begünstigt.

Es ist jedoch die Frage zu klären, auf welche Weise das Calciumhydroxidchlorid mit Schwefeldioxid reagiert.
Bei einer äquimolaren Reaktion von Ca(OH)Cl und SO_2 entsteht neben $CaSO_3$ auch HCl. Das bedeutet aber, dass die schwächere Säure SO_2 die stärkere Säure HCl verdrängen müsste, was jedoch eher unwahrscheinlich ist (siehe Gl.2.15).
Wahrscheinlicher ist eine Reaktion, bei der zwei Teile Ca(OH)Cl mit einem Teil SO_2 reagieren und es zu einem Austausch der Anionen unter Bildung von $CaSO_3$, $CaCl_2$ und $H_2O_{(g)}$ kommt (siehe Gl.2.16 und Abb.4).

(2.15) $Ca(OH)Cl + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + HCl$

(2.16) $2\ Ca(OH)Cl + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CaCl_2 + H_2O$

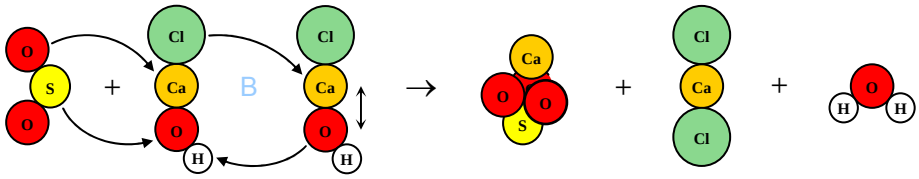


Abb. 4 Darstellung der Reaktion von Schwefeldioxid mit Calciumhydroxidchlorid

3 Voraussetzungen für einen optimierten Additiveinsatz

Eine generelle Aussage, wann welches Rauchgasreinigungsverfahren bzw. welches Additiv am geeignetsten ist, gibt es nicht. Die Wahl des Additivs hängt von sehr vielen Faktoren ab. In der folgenden Tabelle wird qualitativ bewertet, bei welchen Merkmalen der Anlage bzw. der Infrastruktur welches Additiv vor bzw. Nachteile besitzt.

Merkmale der Anlage / Infrastruktur	Kalk	Natriumbicarbonat
geringe Additivkosten	+	-
hohe Reststoffentsorgungskosten	-	+
nachgeschaltete SCR-DeNOx-Anlage	+[1)]/-	+
maximale Nutzung der Wärmeenergie	+[1)]/0	+
Einsatz von trockenem Brennstoff	+/-	+
für kleinste HF- und SO_2-Emissionen	+	-
Hg-Abscheidung	+	-
System mit Pufferwirkung (Emissionen)	+	-

Tab.:1 Merkmale für den Einsatz von Kalk und Natriumbicarbonat (+ gut; 0 neutral; - ungünstig)
[1)]bei Einsatz des PTU-Verfahren

In der Diskussion um das richtige und günstigste Additiv wird sehr häufig der wichtigsten Absorptionskomponente, - das Gewebefilter – in seiner Funktions-weise als „*Sorptionsfilter*“ zu wenig Beachtung geschenkt. Zur Sicherstellung einer effizienten Schadgasabscheidung (Sorption) ist die Einhaltung einer Filterflächenbelastung im Bereich von 50 – 70 [m³/m²h] sowie die Ausbildung eines ausreichend dicken und konstanten „Filterkuchen“ auf dem eingesetzten Filtermedium unabdingbar. Letzteres ist beim Einsatz von Natriumbicarbonat in Abhängigkeit der Verweilzeit nicht so entscheidend wie bei der Verwendung von Kalk. Insbesondere bei der Optimierung und beim Umbau von bestehenden Anlagen ist darauf zu achten, dass die Anströmung des Filters so gegeben bzw. angepasst wird, dass optimale Sorptionsbedingungen vorliegen. Auch die Art der Abreinigung sowie des Abreinigungszyklus ist von Bedeutung und muss auf die Sorptionsbedingungen abgestimmt werden.

4 Optimierungspotentiale

4.1 Besonderheiten der Sprühabsorption

Bei dem Sprühabsorptionsverfahren erfolgt die Emissionsminderung der gasförmigen Schadstoffe Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) und Schwefeldioxid (SO_2) durch eine Chemisorption mit Kalkmilch als basisches Reagenz. Kalkmilch ist eine Suspension von Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$, Kalkhydrat, gelöschter Kalk, Löschkalk) in Kalkwasser, einer gesättigten Lösung von Kalkhydrat in Wasser. Dabei wird das Kalkhydrat i.d.R. durch einen Löschprozess aus Branntkalk (CaO) mit Wasser vor Ort frisch hergestellt, sodass ein Reagenz mit hoher Reaktivität entsteht und die Betriebsmittelkosten zusätzlich gesenkt werden können.
Die Kalkmilch wird im Sprühabsorber in das Rauchgas gesprüht, wobei der Wasseranteil der Kalkmilch durch die Rauchgaswärme verdampft und das Calciumhydroxid als trockenes Pulver im Rauchgasstrom verbleibt. Daher wird das Verfahren auch als quasitrockenes Sprühabsorptionsverfahren bezeichnet.
Das Rauchgas wird durch die Abkühlung infolge des Wärmeentzuges bei der Verdampfung des Wasseranteils der Kalkmilch und die damit verbundene Erhöhung der Rauchgasfeuchte konditioniert, um optimale Bedingungen für die Schadstoffabscheidung zu schaffen.
Die Abscheidung erfolgt hierbei hauptsächlich (d.h. zu 80%) in der Flugstromphase und nur zu etwa 20% in der Filtrationsphase im Gewebefilter, wo die Reaktionsprodukte zusammen mit dem überschüssigen Kalkhydrat, der Flugasche, dem Staub und dem schadstoffbeladenen Adsorbens abgeschieden werden.

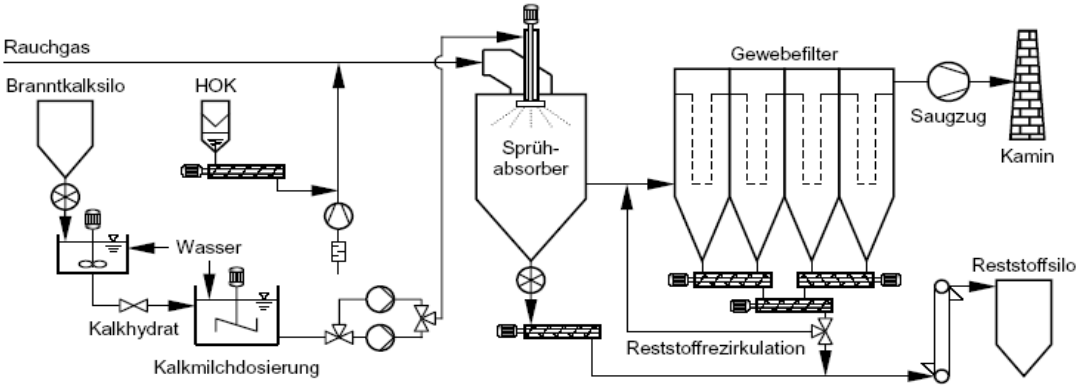


Abb.5 Verfahrensschema einer quasitrockenen Sprühabsorption mit integriertem Löschprozess

Untersuchungen und Betriebserfahrungen bei den Trockensorptionsverfahren haben gezeigt, dass die Abscheideleistung bei einer Schadstoffabscheidung mit Kalkhydrat durch eine Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte verbessert werden kann. Diese

Erkenntnis führte u.a. zur Entwicklung des quasitrockenen Sprühsorptionsverfahrens. Die Erwartungen in Bezug auf die Stöchiometrie bei der Reinigung von Rauchgasen aus der Müllverbrennung konnten aber nicht erfüllt werden. Hier wurden bisher lediglich Stöchiometrien von 2,2 bis >2,5 bezogen auf die abgeschiedene Schadstoffmenge erreicht. In der Rauchgas-reinigung von Kohlekraftwerken konnten mit der Sprühabsorption dagegen Stöchiometrien von bis zu 1,4 erzielt werden.
Betrachtet man sich z.B. die Oberflächenstruktur (siehe Abb.6) des aus Branntkalk mit Wasser frisch gelöschten Kalkhydrats, so stellt man fest, dass dieser eine sehr hohe spezifische Oberfläche besitzt. Die spezifische Oberfläche von Kalkhydrat aus einer Sprühabsorption mit Kalkmilch nimmt jedoch infolge der tropfenförmigen Agglomerationen (siehe Abb.7) im Vergleich dazu ab.

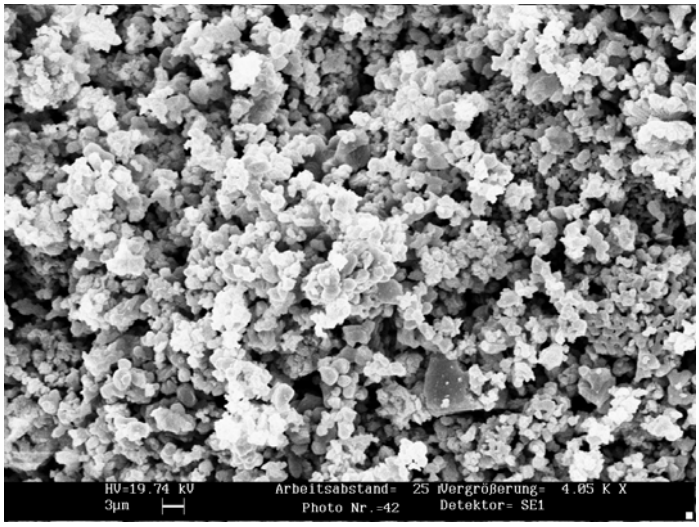


Abb. 6 REM-Aufnahme von frisch erzeugtem Kalkhydrat

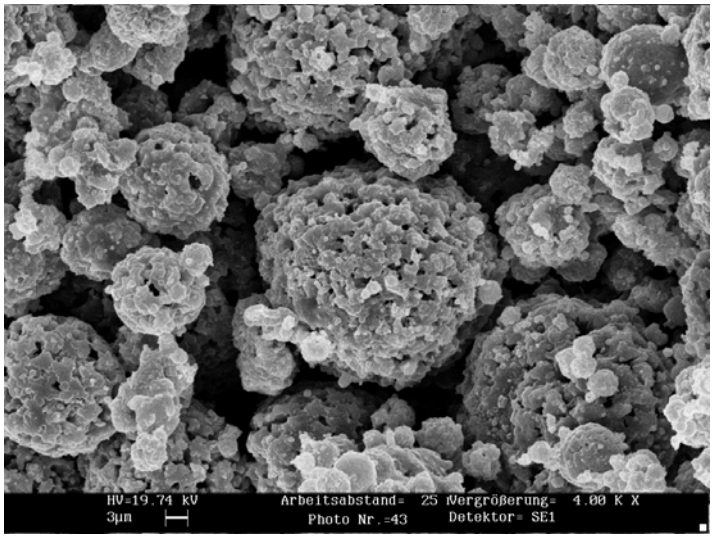


Abb. 7 REM-Aufnahme von Kalkhydrat/Reaktionssalzen aus einer Sprühsorption mit Kalkmilch

Die für die chemischen Reaktionen erforderliche Stoffaustauschfläche verringert sich infolge der tropfenförmigen Agglomerationen, die bei der Verdampfung der Kalkmilch entstehen. Das erklärt aber nicht die unterschiedlichen Stöchiometrien bei den Sprühabsorptionsverfahren für die Reinigung von Rauchgasen aus der Müll- bzw. Kohleverbrennung.

Bei der Sprühabsorption ist der Anteil der flüssigen Phase während der Reagenzeindüsung und für die Dauer der Verdampfungskühlung im Vergleich zur konditionierten Trockensorption deutlich höher. Berücksichtigt man die Steigerung der Schadstoffabsorption und die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Ionenbildung in der flüssigen Phase, dann erwartet man, dass sich für die Sprühabsorption im Vergleich zur konditionierten Trockensorption eine höhere Reaktivität und damit eine geringere Stöchiometrie ergeben. Das ist jedoch bei der Müllverbrennung nicht der Fall.

Die Ursache hierfür liegt hauptsächlich bei der Bildung von Calciumcarbonat (siehe Gln.2.10). Das Kohlendioxid hat in der Gasphase im Vergleich zu den sauren Schadgasen HCl, HF und SO_2 zwar eine geringere Affinität zum Kalkhydrat, dafür ist die Konzentration von CO_2 im Rauchgas um ein Vielfaches höher. Das nachfolgende Beispiel soll die Mengenverhältnisse der Schadstoffe in einem Rauchgas mit einer für die Müllverbrennung typischen Zusammensetzung anschaulich darstellen:

Tab.2 Mengenverhältnisse der Schadstoffe in einem für die Müllverbrennung typischen Rauchgas

Schadstoff	Einheit	CO_2	HCl	SO_2	HF
Rohgaskonzentration	[Vol.-%]	10			
	[mg/m³$_N$ RG,tr.]		1.000	300	10
Molekülanzahl	[mol/m³$_N$ RG,tr.]	4,492	$2{,}74 \cdot 10^{-2}$	$4{,}68 \cdot 10^{-3}$	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$
Molekülverhältnis	[mol/mol HF]	8.987	55	9	1

In trockenem Zustand ist das Calciumcarbonat aufgrund seiner hohen Gitterenergie und seiner kompakten Oberflächenstruktur relativ inert (Kalkstein). Von Säuren wird es jedoch unter Abspaltung von CO_2 zersetzt (saurer Regen). Daher kommt es in der flüssigen Phase zu einer Reaktion mit den sauren Schadgasen HCl, HF und SO_2:

(4.1) $CaCO_{3\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)}$

(4.2) $CaCO_{3\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + 2\,F^-_{(aq)} \rightarrow CaF_{2\,(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)}$

(4.3) $CaCO_{3\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + SO_3^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow CaSO_{3\,(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)}$

(4.4) $CaCO_{3\,(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow CaSO_{4\,(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)}$

Je länger eine flüssige Phase für die Reaktion der Schadgase bei der Chemisorption mit Kalkhydrat zur Verfügung steht, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass das gebildete Calciumcarbonat auch tatsächlich mit den sauren Schadgasen reagiert.
Bei der Sprühabsorption in der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen erfolgt während der Verdampfung des Wasseranteils der Kalkmilch die Absorption von CO_2 und die Bildung von $CaCO_3$. Da das Rauchgas bei der Konditionierung auf etwa 140°C abgekühlt wird, ist die Dauer für die Verdampfung des Wasseranteils und die damit verbundene Existenz einer flüssigen Phase relativ kurz, sodass das gebildete $CaCO_3$ nur in geringfügigem Umfang mit den sauren Schadstoffen reagieren kann.
Im Vergleich dazu wird das Rauchgas bei der Sprühabsorption in der Rauchgasreinigung von Kohlekraftwerken auf bis zu 80°C abgekühlt. Für die Verdampfungskühlung sind daher größere Wassermengen und längere
Verweilzeiten erforderlich, die durch eine größere Dimensionierung der Sprühabsorber erreicht werden. Die längeren Verweilzeiten im Rauchgasstrom, die erheblich niedrigere Rauchgastemperatur und die damit verbundene höhere Rauchgasfeuchte bewirken, dass die erforderliche flüssige Phase für die Reaktionen des gebildeten $CaCO_3$ mit den sauren Schadgasen nach den Gln.4.1 bis 4.4 für einen längeren Zeitraum verfügbar ist. Weil in diesem Fall mehr gebildetes $CaCO_3$ umgesetzt wird, sinkt dadurch der Reagenzbedarf und somit die Stöchiometrie.

4.2 Substitution der Sprühabsorption durch reine Verdampfungskühlung

Im MHKW Ludwigshafen wird seit März 2006 das benötigte Kalkhydrat nicht mehr in Form von Kalkmilch sondern trocken vor Gewebefilter eingedüst. Der Sprühabsorber wird nur mit Wasser zur Rauchgasabkühlung und –befeuchtung betrieben.
Diese Umstellung der Rauchgaskonditionierung bewirkte, dass der Calciumcarbonat-anteil sich um ca. 1/5 verringerte und der freie Kalkanteil entsprechend gestiegen ist.
Eine qualitative Reaktivitätsbestimmung des Freikalkanteils im Reststoff bei unterschiedlichen Fahrweisen bestätigten die o.g. Zusammenhänge, dass die Oberfläche des über die Kalkmilch eingebrachten unreagierten Kalkes wesentlich kleiner ist als die von frisch abgelöschtem Calciumhydroxid. Dies drückte sich folge dessen auch in einer besseren Stöchiometrie aus.
In einer Gegenüberstellung der Sprühabsorption mit der konditionierten Trockensorption im Quenchbetrieb ergibt sich ein Betriebsmittelkostenunterschied von 240.000,- € pro Jahr zugunsten der Trockensorption, ohne Berücksichtigung der Wartungs- und Instandhaltungskosten.

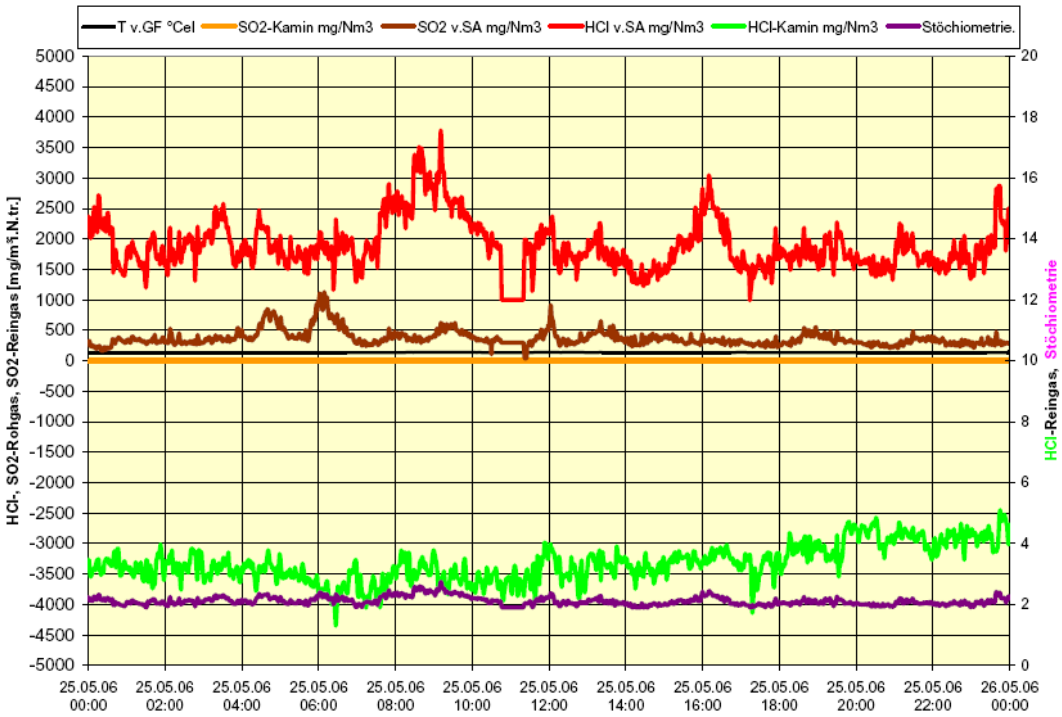


Abb. 8 HCl/SO_2-Konzentrationen im Roh- und Reingas im Quenchbetrieb, MHKW Ludwigshafen

Selbst bei hohen HCl-Rohgaskonzentrationen stieg die HCl-Reingaskonzentration, wie in Abb.8 dargestellt, nicht über 5 mg/m³ i.N.tr. bei einer mittleren Stöchiometrie von SV=2 an. Als Additiv wird ein Normalkalkhydrat mit einer spez. Oberfläche von 18 m²/g eingesetzt. Nach weitergehenden Optimierungen fährt die Anlage derzeit mit einer Stöchiometrie zwischen 1,4 und 1,6.

4.3 Erhöhung der relativen Rauchgasfeuchte

Wie bereits in Kap.2 beschrieben spielt bei der konditionierten Trockensorption mit Kalk für eine effektive Abscheidung der saueren Schadgasbestandteile (HCl, SO_2) die relative Rauchgasfeuchte eine entscheidende Rolle.

Um die relative Rauchgasfeuchte zu erhöhen, gibt es mehrere Möglichkeiten:

- durch die Abkühlung des Rauchgases z.B. in einem Wärmetauscher
- durch die Eindüsung von flüssigem Wasser in den Rauchgasstrom und der damit verbundenen Verdampfungskühlung
- durch die Eindüsung von Wasserdampf

Diese drei Methoden der Rauchgaskonditionierung lassen sich anschaulich in einem *Mollier-h,x-Diagramm für feuchte Luft* darstellen:

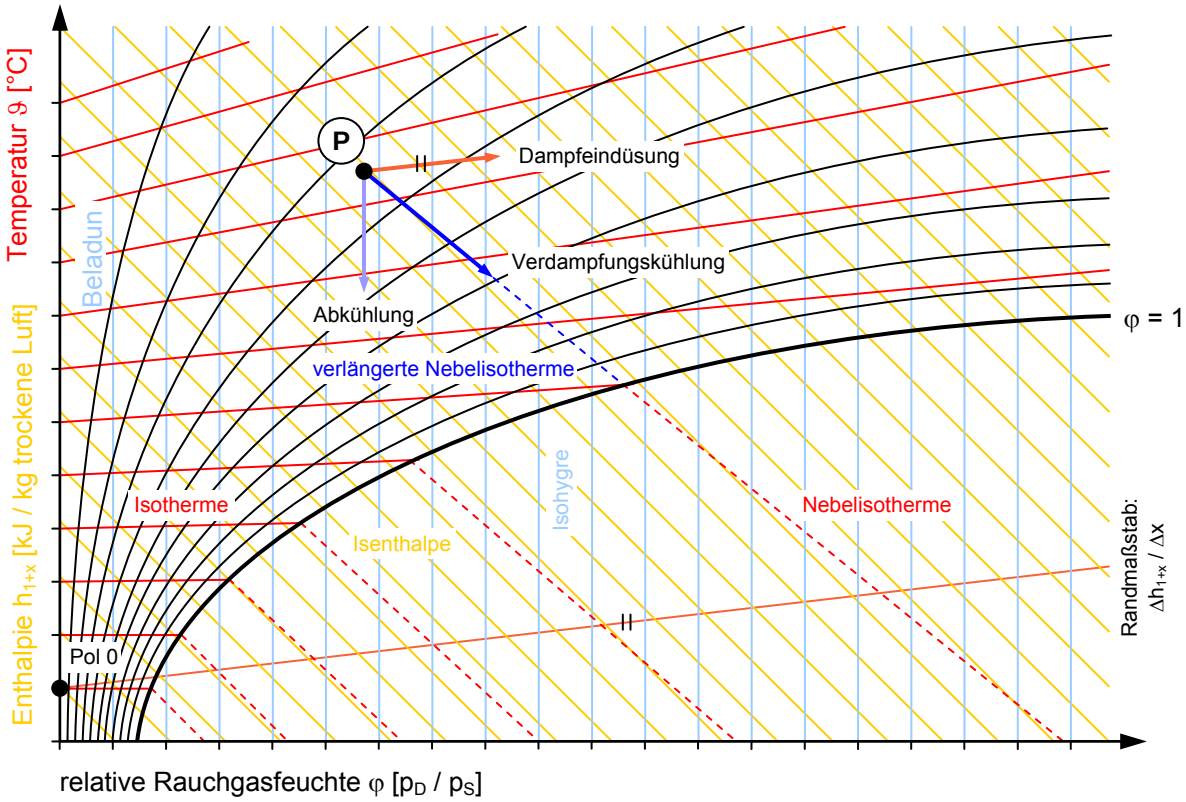


Abb. 9 Prozessverlauf der Rauchgaskonditionierung im Mollier-h,x-Diagramm für feuchte Luft

Die Konditionierung von Rauchgasen aus der thermischen Abfallverwertung erfolgt bei einem konditionierten Trockensorptionsverfahren mit Kalkhydrat in der Regel durch eine Verdampfungskühlung mittels Eindüsung von flüssigem Wasser oder Kalkmilch.
Der Prozessverlauf erfolgt hierbei in Richtung der verlängerten Nebelisotherme durch den Zustandspunkt P des Rauchgases im Mollier-h,x-Diagramm (siehe Abb.9). Nach der Verdampfungskühlung liegt der Zustandspunkt P aufgrund der erhöhten relativen Rauchgasfeuchte φ näher an der Sättigungslinie ($\varphi = 1$). Je geringer der Abstand des Zustandspunktes P zu der Sättigungslinie ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass es zu einer Kondensation der Wasserdampfmoleküle an den Reagenzpartikeln kommt.

Die Rauchgaskonditionierung kann sich jedoch auch in Verbindung mit anderen Reinigungsstufen wie z.B. der Rauchgasentstickung nachteilig auswirken.
Bei einer Reduzierung der Stickoxid- bzw. NO_x-Emissionen nach dem SCR-Verfahren durch die Eindüsung von Ammoniak (NH_3) bzw. Ammoniakwasser (NH_4OH) liegen die Reaktionstemperaturen im Bereich von ca. 200 bis 320°C. Üblicherweise erfolgt die Entstickung nach der Trockensorption (Tail-End-Schaltung, vgl. Abb.11), sodass das Rauchgas vor der NH_3- bzw. NH_4OH-Zugabe wieder aufgeheizt werden muss. Die Wiederaufheizung des Rauchgases vor der DeNOx-Anlage auf die erforderliche Reaktionstemperatur erfolgt sehr häufig mit einem Kanalbrenner(Erdgas) oder Dampfwärmetauscher, was jedoch einen kostenintensiven Prozessschritt darstellt, der die Energiebilanz insgesamt verschlechtert.

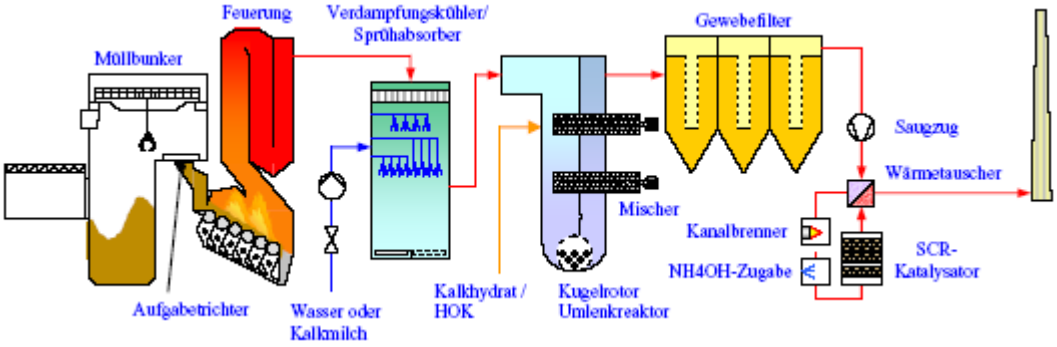


Abb. 11 vereinfachtes Verfahrensfließbild für ein konditioniertes Trockensorptionsverfahren mit Entstickungsanlage

- Weiterentwicklungen / PTU-Verfahren -

Für eine Optimierung des konditionierten Trockensorptionsverfahrens kommen drei verschiedene Schwerpunkte als Kriterien in Betracht:

- *hohe Abscheideleistung durch günstige Prozessbedingungen*
  Um eine effektive Schadstoffabscheidung zu erreichen, müssen bei der Additiveindüsung die Abscheidebedingungen optimiert werden. Hierfür ist eine möglichst hohe relative Rauchgasfeuchte φ erforderlich (Optimum: Kondensation bzw. Nebelbildung durch eine Taupunktunterschreitung, d.h. $\varphi \geq 1$).
- *geringer verfahrenstechnischer Aufwand und einfache Prozessführung*
  Je weniger Anlagenkomponenten und Verfahrensschritte für die Schadstoffabscheidung erforderlich sind, desto geringer ist der verfahrenstechnische Aufwand und umso einfacher ist die Prozessführung (Optimum: ein abwasserfreier Betrieb ohne Verdampfungskühler und minimaler Aufwand für die Wiederaufheizung des Rauchgases vor der DeNOx-Anlage).

- *sicherer Anlagenbetrieb mit niedrigen Betriebskosten und hohen Reisezeiten*
  Ein sicherer Anlagenbetrieb wird durch einen einfachen Rauchgasreinigungsprozess mit möglichst wenigen stör- und verschleißanfälligen mechanischen Komponenten begünstigt. Hierdurch verringern sich die Wartungs- und Reparaturkosten, und die Reisezeit der Rauchgasreinigungsanlage wird erhöht. Die Betriebskosten werden zusätzlich gesenkt, wenn sich der Reagenzbedarf bzw. die Stöchiometrie durch eine möglichst effektive Schadstoffabscheidung verringert.

Die Optimierung des konditionierten Trockensorptionsverfahrens ist in Bezug auf die o.g. Kriterien nach dem derzeitigen Stand der Technik aufgrund der teilweise kontroversen Auswirkungen auf den Rauchgasreinigungsbetrieb nur begrenzt möglich.
Für eine effektive Schadstoffabscheidung ist es jedoch nicht zwingend erforderlich, dass der gesamte Rauchgasstrom konditioniert werden muss. Berücksichtigt man die Reaktionsgeschwindigkeiten bei einer Schadstoffabscheidung an Kalkhydratpartikeln mit ausgebildeter Hydrathülle, dann erfolgt die chemisorptive Bindung der gasförmigen Schadstoffe HCl, HF und SO_2 an dem Kalkhydrat schon ab der Eindüsung in den Rauchgasstrom.
Man muss die Abscheidebedingungen deshalb nur in dem Bereich der Additiveindüsung optimieren. Durch eine geeignete Prozessführung kann man den Rauchgasstrom so konditionieren, dass bei der Reagenzeindüsung der Taupunkt unterschritten wird. Hierdurch kommt es zur Kondensation an den eingedüsten Kalkhydratpartikeln, die dabei als Kondensationskerne fungieren. Bei der fortschreitenden Vermischung des kalkhydratbeladenen Förderluftstromes mit dem Rauchgasstrom nach dem Freistrahlprinzip wird nachfolgend für das Rauchgas wieder ein Betriebszustand erreicht, der den erforderlichen Temperaturabstand zum relevanten Taupunkt gewährleistet.

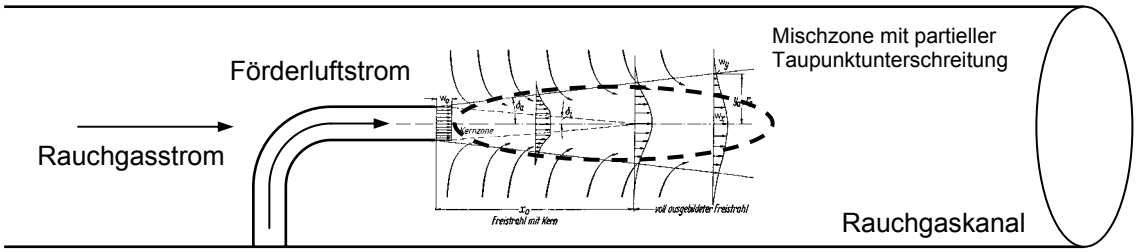


Abb.11 Das Verfahrensprinzip der partiellen Taupunktunterschreitung

Eine Taupunktunterschreitung erfolgt daher nur bei der Additiveindüsung innerhalb des Rauchgasstromes in einem definierten Bereich (Mischzone). Dieses Verfahrensprinzip wird als ***p**artielle **T**aupunkt**u**nterschreitung* (**PTU**-Verfahren) bezeichnet. Die Basis für das

PTU-Verfahren wurde bereits im Jahr 2000 mit der Diplomarbeit *Konditionierte Trockensorptionsverfahren* [4] gelegt.

Die lokale Konditionierung erfolgt durch die Eindüsung von Sattdampf. Die Dampfeindüsung erfolgt hierbei direkt in den relativ kühlen Förderluftstrom (ca. 20 bis 50°C) synchron mit der Reagenzeindüsung in den Rauchgasstrom, weil diese Form der Rauchgaskonditionierung hauptsächlich bei niedrigeren Temperaturen effizient ist. Außerdem kann der Impuls des austretenden Sattdampfstromes bei der kombinierten Dampf- und Reagenzeindüsung durch eine entsprechende Gestaltung der Dampflanze für die optimale Verteilung des Kalkhydrates im Querschnitt des Rauchgaskanals genutzt werden. Über die beiden Parameter Massenstrom und Austrittswinkel des Sattdampfstromes kann die zugeführte Sattdampfmenge und die optimale Reagenzverteilung im Querschnitt des Rauchgaskanals geregelt werden.

Die kombinierte Dampflanze besteht im Prinzip aus zwei konzentrisch angeordneten Rohren, wobei das innere Rohr für die Dampfeindüsung und das äußere Rohr für die Reagenzeindüsung vorgesehen ist. Die Dampfmenge kann über eine Drosselblende voreingestellt oder mit einem geeigneten Ventil geregelt werden.

Abb.12 Kombidampflanze für die kombinierte Dampf- und Reagenzeindüsung nach 1 Woche Betriebszeit

Abb.13 eingebaute Dampflanze

Der tatsächliche Prozess der partiellen Taupunktunterschreitung verläuft infolge der ineinander übergehenden Mischvorgänge über zahlreiche Zwischenzustände, die jedoch von untergeordnetem Interesse sind. Weitere Einzelheiten zum PTU-Verfahren sind in [5] nachzulesen.

Erstmalig wurde das PTU-Verfahren im HW Minden, einer einlinigen abwasserfreien Verbrennungsanlage von maximal 40.000 t Ersatzbrennstoff(EBS) pro Jahr, eingesetzt. Die in Minden installierte Rauchgasreinigung ist ein Trockensorptionsverfahren mit Kalkhydrat ($Ca(OH)_2$). Die Rahmenbedingungen für eine effektive SO_2-Abscheidung sind wegen der relativ niedrigen Rauchgasfeuchte eher ungünstig.
Da die Rauchgasabkühlung über einen Wärmetauscher erfolgt, besteht keine direkte Möglichkeit einer Rauchgaskonditionierung. Als Additiv wurde ein oberflächenaktives Kalkhydrat (Sorbacal® SP) eingesetzt.
Durch den Einsatz des PTU-Verfahren konnte der spezifische Additivverbrauch von ca. 34 kg/t EBS auf 23 kg/t EBS Normalkalkhydrat reduziert werden. Das bedeutete eine Betriebsmittelkosteneinsparung in mehrerlei Hinsicht. Zum einen über die Reduzierung der absoluten Kalkverbrauchsmengen und die damit resultierenden Reststoffmengen sowie die Umstellung von dem kostenintensiven Sorbacal® SP hin zu einem günstigeren Normalkalkhydrat.

Des Weiteren wurde das PTU-Verfahren zu Versuchszwecken im MHKW Wuppertal erfolgreich eingesetzt. Für den Versuchszeitraum wurde die Eindüsung von Kalkmilch abgestellt und lediglich eine Rauchgasabkühlung /-befeuchtung durch die Zerstäubung von Wasser vorgenommen. Die Abscheidung der Reaktionsprodukte erfolgte an einem nachgeschaltet Elektrofilter. Dadurch dass es bei einem Elektrofilter keine filtrierende Staubschicht (Filterkuchen) gibt wie sie bei einem Gewebefilter vorliegt, stellte diese erhöhte Anforderungen an die Sorption.

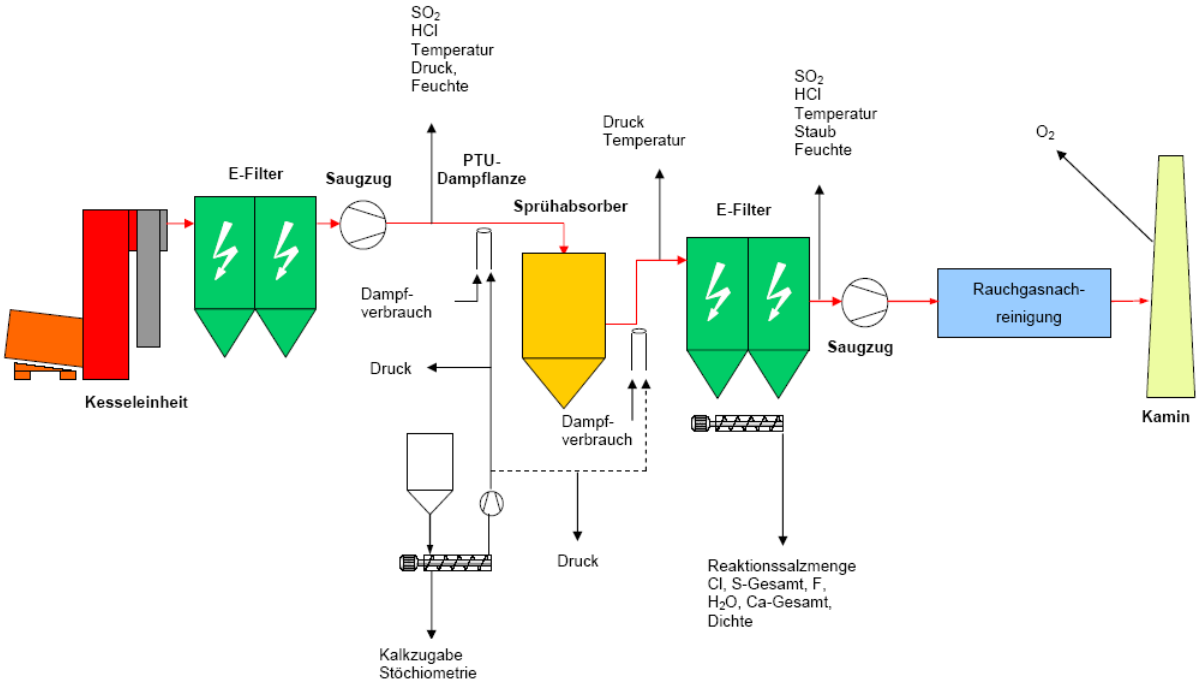


Abb.14 Anlagenschema Versuchsaufbau MHKW Wuppertal (AWG)

Mit den Versuchen konnte gezeigt werden, dass selbst in Verbindung mit einem E-Filter HCl-Reingaswerte von 8-12 mg/m$^3_{i.N.}$ erreicht werden können, so dass an den meisten Versuchstagen der Grenzwert der 17. BImSchV wurde. Das bisherige Sprühabsorptionsverfahren mit Kalkmilch erzielte HCl-Reingaskonzentrationen von 25-30 mg/m$^3_{i.N.}$.´Die SO_2-Abscheidung verlief dagegen erwartungsgemäß schlechter als die HCl-Abscheidung. Es wurden Reingaskonzentrationen von im Mittel 70 mg/m$^3_{i.N.}$ erzielt, was in etwa der Abscheideleistung des Kalkmilchverfahrens entspricht. Der Grenzwert der 17. BImSchV konnte mit dem PTU-Verfahren unter diesen Betriebsbedingungen (mit E-Filter) nicht erreicht werden.

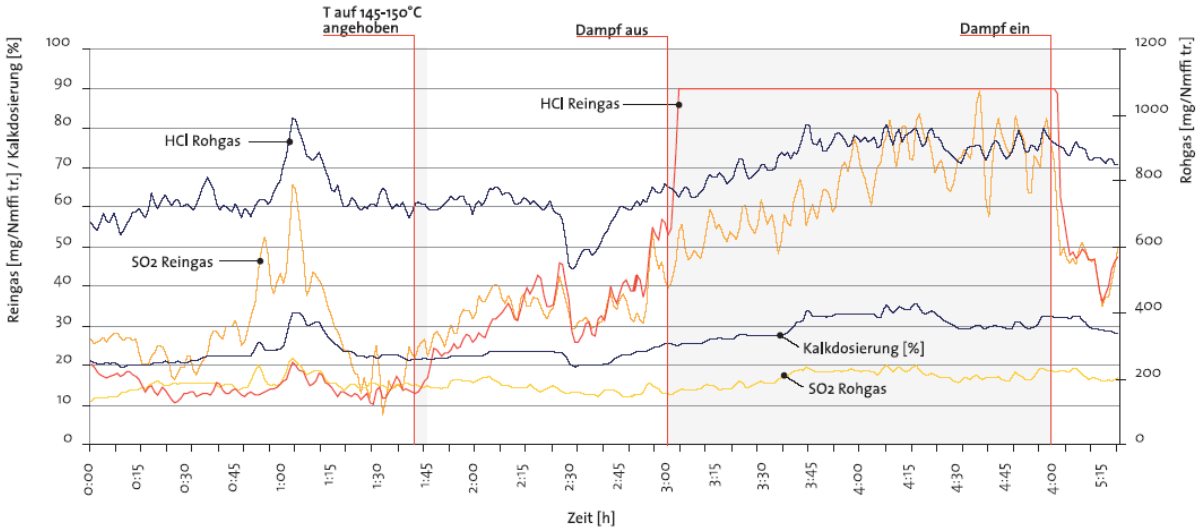


Abb.15 Versuchsergebnisse MHKW Wuppertal Darstellung des Dampfeinflusses

Der positive Einfluss des Dampfes zeigte sich insbesonders dann, wenn die Abscheidebedingungen bezüglich Rauchgastemperatur und Rauchgasfeuchte nicht mehr in dem für die konditionierte Trokkensorption optimalen Bereich liegen. So konnte bei einer Rauchgastemperatur von 145 – 150 °C und einer Rauchgas-feuchte von 19 Vol.-% mithilfe des Dampfes die Abscheideleistung deutlich verbessert werden (vgl. Abbildung 15).

Die Weiterentwicklung der Rauchgaskonditionierung durch die Dampfeindüsung nach dem PTU-Verfahren bietet neben der einfachen Nachrüstbarkeit von bestehenden Anlagen eine optimierte betriebswirtschaftliche Fahrweise (geringste Stöchiometrien).

5 Optimierte Anlagenkonzepte

Im Folgenden werden Beispiele von Rauchgasreinigungskonzepten aufgezeigt, die ein Optimum sowohl auf der Investitionskostenseite als auch auf der Betriebskostenseite darstellen.

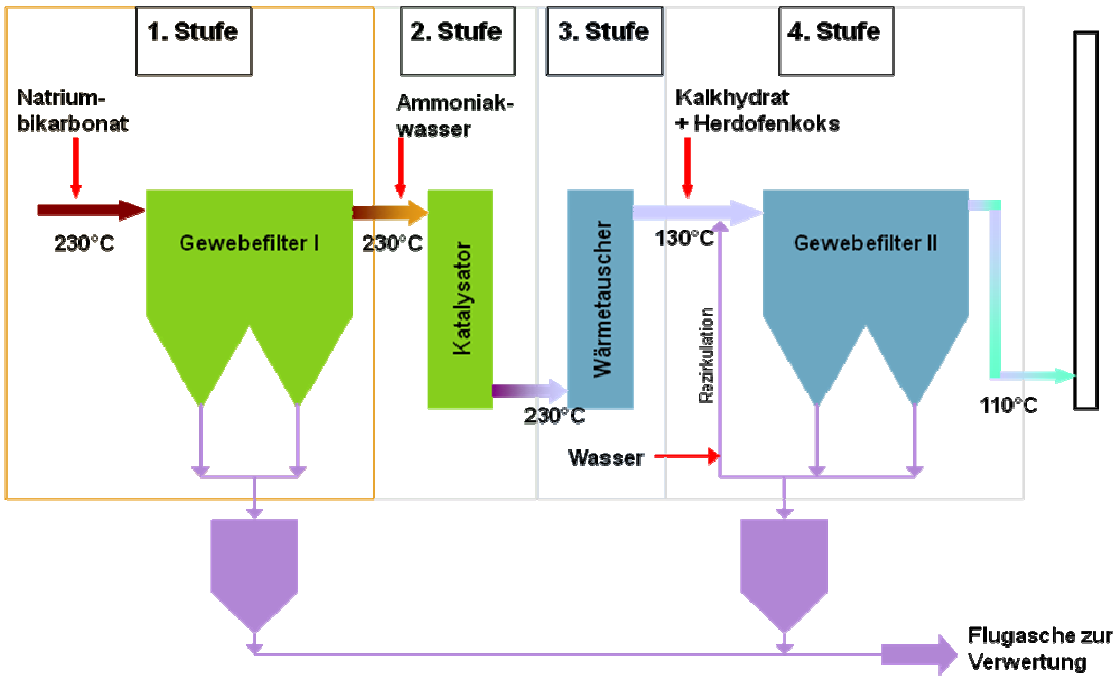


Abb.16 WTE Delfzijl 2-stufige trockene Rauchgasreinigung mit SCR-Stufe (BKB)[6]

Das von ete.a für die BKB AG entwickelte Konzept, ein rein trockenes Verfahren, paart die Vorteile der beiden Additive Natriumhydrogencarbonat und Calciumhydroxid. Die erste Stufe dient primär für die Abscheidung der sauren Schadgasbestandteile mittels Natriumbicarbonat. Dafür bietet die Prozesstemperatur von >200°C optimale Bedingungen. Durch eine effektive Abscheidung von SO_3 und SO_2 ist der Betrieb der nachgeschalteten SCR-Anlage unproblematisch.

In der zweiten Sorptionsstufe(4.Stufe) erfolgt die gezielte Adsorption der Schwermetalle sowie der Dioxine/Furane in einem mit Kalk / HOK beaufschlagten Flugstromadsorber (Gewebefilter). Da die Adsorption temperaturabhängig ist, wird das Rauchgas nach der SCR-Anlage über einen Economizer auf ca. 130°C abgekühlt.

Über die dritte Stufe, einen Wärmetauscher(Economizer) wird der immer stärkere umweltpolitische Aspekt eines hohen Gesamtwirkungsgrades bzw. eine maximale Energienutzung in vollem Umfang Rechnung getragen.

Mit einer intelligenten Verschaltung der einzelnen Verfahrensstufen und Komponenten konnte das Ziel *niedrigste Emissionen* bei gleichzeitiger *maximaler Energieeffizienz* erreicht werden.

In dem nächsten Beispiel handelt es sich um eine bestehende Altholzverbrennungsanlage. Das Rauchgas wird in der Quench von ca. 170°C auf 140°C abgekühlt. Als Sorbens wird vor dem Gewebefilter ein hochreaktives Calciumhydroxid mit einer spez. Oberfläche von 40 m²/g sowie Herdofenkoks(HOK) zur Dioxin und Schwermetallabscheidung trocken eingeblasen.

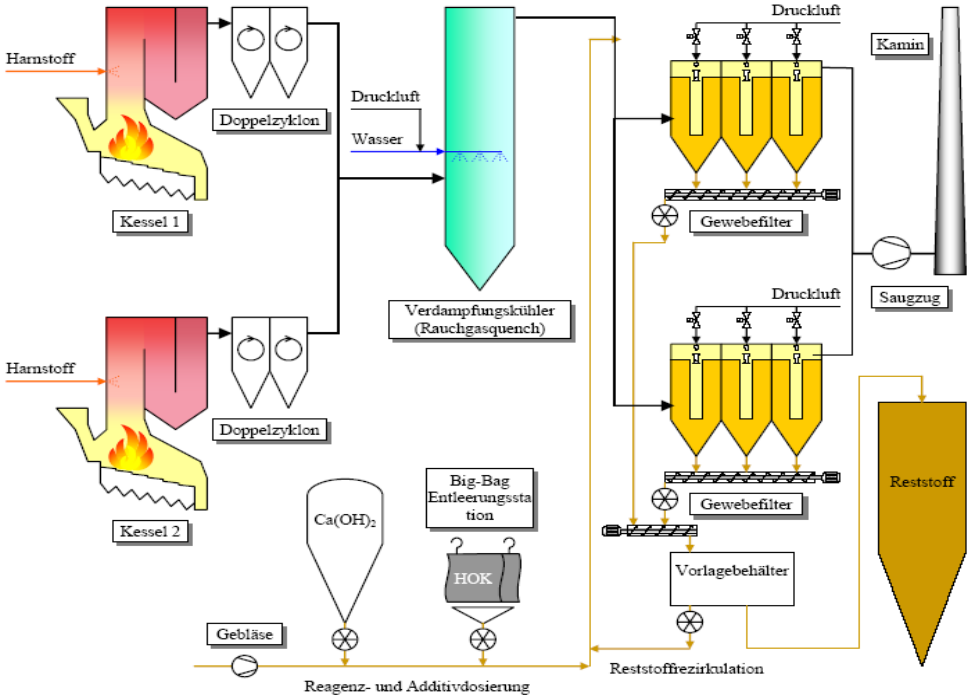


Abb.17 Rauchgasreinigungschema einer Altholzverbrennungsanlage [7]

Nach der Verdampfungskühlung von 170 auf 145°C ergibt sich lediglich eine absolute Feuchte von ca. 14,6 Vol.-% H_2O bzw. eine relative Feuchte von etwa 3,4%. Durch die geringe HCl-Konzentration im Rauchgas ergibt sich außerdem ein ungünstiges Schwefel/Chlor-Verhältnis, was die Bildung von hygroskopischem $CaCl_2$ an den Kalkhydratpartikeln nachteilig beeinflusst. Deswegen ist die SO_2-Abscheidung unter diesen Bedingungen sehr schwierig, was dazu geführt hat, dass es selbst bei SO_2-Rohgaskonzentrationen von lediglich 350 mg/m³ der Emissionsgrenzwert von 50 mg/m³ nicht immer sicher unterschritten werden konnte [7].
Eine an ete.a beauftragte Konzept- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ergab, dass eine Umstellung auf Natriumbicarbonat und somit der Wegfall der Wasserkonditionierung (Druckluft) erheblich kostengünstiger gegenüber der dargestellten betriebsweise ist.

6 Zusammenfassung

Mit der Weiterentwicklung der konditionierten Trockensorption besteht die Möglichkeit sowohl bei der Müllverbrennung als auch bei Biomasseverbrennungsanlagen ein ausreichend leistungsfähiges und kostengünstiges Rauchgasreinigungsverfahren einzusetzen. Welches Additiv, Natriumbicarbonat oder Kalk eingesetzt wird, hängt von vielen Faktoren ab und muss immer wieder neu für jede Anlage und Standort bewertet werden.

Für den Einsatz von Kalk ist es von größter Bedeutung, eine optimale Betriebstemperatur respektive relative Rauchgasfeuchte in Abhängigkeit der Rauchgaszusammensetzung sicherzustellen.

Es zeigte sich, dass die Sprühabsorption mit der Einbringung des Kalkhydrats in Form von Kalkmilch (Suspension) hinter Müllverbrennungsanlagen nicht effektiv und somit unwirtschaftlich ist. Eine Optimierung dieser Anlagen mit der Umstellung auf eine konditionierte Trockensorption mit Verdampfungskühler (reine Wassereindüsung) bedeutet in der Regel keine großen Anpassungsleistungen.

Des Weiteren bietet das beschriebene PTU-Verfahren eine einfache Möglichkeit bestehende Anlagen mit ungünstigen Prozessparametern (z.B. zu niedrige Rauchgasfeuchte) in ihrer Leistungsfähigkeit sowie Wirtschaftlichkeit zu optimieren.

Auch eine Kombination von beiden Additiven wie in dem Beispiel Delfzijl gezeigt, kann insbesondere in Verbindung mit einer maximalen Energieeffizienz und gleichzeitiger Entstickung auf NO_x-Grenzwerte <70 mg/m³ eine optimale Lösung darstellen.

7 Literatur

[1] Prospekt der Fa. Solvay Br 1610 d-B-05-0499

[2] K.M. Allal; D.-J. Dolignier; G. Martin: Reaction mechanism of calcium hydroxide with gaseous hydrogen chloride. Revue de L'Institut Français du Pétrole; Vol. 53, Nr.6, Nov.-Dec. 1998

[3] Karpf, Rudi; Kirsch, Otmar: Leistungsfähigkeit eines einstufigen trockenen Rauchgasreinigungsverfahrens gekoppelt mit Einstickung ABB System. VDI Seminar 43-59-08, Vereinfachte Hightech – Verbesserte Additivtech Dioxin- und Gesamtemissionsminimierungstechniken mit Betriebserfahrungen; München, 19./20. September 1996

[4] Diplomarbeit Konditionierte Trockensorptionsverfahren, 12. Januar 2000, im Fach Abgasreinigung des Fachbereiches Energie- und Wärmetechnik an der Fachhochschule Gießen-Friedberg, Diplomand: Volker Dütge, Referent: Prof. Dr. Heinrich Mosch

[5] Karpf, Rudi: Prozessoptimierung an kalkbasierenden Rauchgasreinigungsverfahren; 4. Potsdamer Fachtagung *Optimierung in der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung Perspektiven und Möglichkeiten,* Potsdam, 22.- 23. Feb. 2007

[6] Karpf, Rudi; Elfers Matthias: Konzeptionelle Betrachtungen für ein Rauchgasreinigungsverfahren für niedrigste Emissionsanforderungen; waste to energy Bremen, 09./10. Mai 2007

[7] Karpf, Rudi; Energieerzeugung aus Biomasse – Ein Thema auch für große Energieversorgungsunternehmen? Übertragbarkeit der Erfahrungen Rauchgasreinigung aus der Müllverbrennung auf die Biomasseverbrennung; VDI Wissensforum, Seminar 402001, *Verfahrenstechnische Optimierungsmaßnahmen an bestehenden Rauchgasentschwefelungs- (REA) und Entstickungsanlagen (SCR) für Großkraftwerke,* Düsseldorf, 30.11. u. 01. Dezember 2005