



Special lime with a high specific surface from Otterbein • Spezialkalk mit hoher innerer Oberfläche von Otterbein

Special lime with high reactivity for the absorption of acid gas constituents

Lutz-Peter Nethe, Uwe Stingl

Texocon GbR, Potsdam / Germany

ZKW Otterbein, Großenlüder-Müs / Germany

Summary: Manufacturing lime additives with a large internal surface was regarded for a long time as the most promising means of increasing the reactivity of lime and thus of improving the removal of acid gas constituents. The development of lime products with a large external surface has now opened up the way to obtaining a cost-optimized and spontaneously-acting additive. Due to the large number of reactants that are exposed on the surface, any emission peaks can be quickly absorbed, enabling more uniform operation of flue gas cleaning systems and compliance with limit values.

Spezialkalk mit hoher Reaktivität zur Absorption saurer Gasbestandteile

Zusammensetzung: Die Fokussierung auf die Herstellung von Kalkadditiven mit großer innerer Oberfläche war lange Zeit der Erfolg versprechende Weg zur Erhöhung der Reaktivität von Kalk und damit der verbesserten Abscheidung saurer Gasbestandteile. Mit der Entwicklung von Kalkprodukten mit einer großen äußeren Oberfläche wird nun der Weg zu einem kostenoptimierten und spontan wirkenden Additiv eingeschlagen. Durch die nun in großer Anzahl frei an der Oberfläche liegenden Reaktanten lassen sich Emissionsspitzen schnell abfangen und Rauchgasreinigungsanlagen gleichmäßiger und grenzwerteinhaltend fahren.

1 Introduction

Lime is an ancient material. The emergence of mankind 1–2 million years ago saw a totally new development in the utilization of calcium carbonate, which has lost none of its attractiveness up to now. On the contrary: thanks to a whole variety of applications, ranging from carbonate rock for house building to the use of lime products for environmental protection purposes, lime has contributed significantly to the establishment and development of culture and civilization [1]. The technological revolution continually evolved new fields of application for lime and further technological improvements in the manufacturing of lime and associated lime products. The utilization of lime-based additives as neutralization agents for environmental-protection purposes is therefore a logical consequence of the technological development.

By the end of the 1980s, increasingly stringent air purity regulations had opened up a broad range of application for lime products in flue gas purification. While the prevailing concept at the beginning of the 1990s was to progressively increase the effectiveness of flue gas purification by installing a number of consecutive flue gas cleaning stages, the present trend is to return to simple but effective methods of flue gas purification [2], which all depend on the application of lime-based processes.

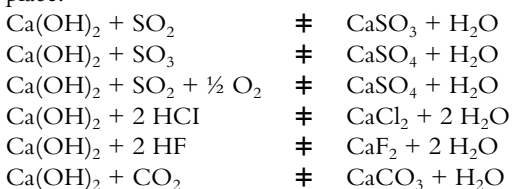
The fact that modern advances in manufacturing can still open new horizons in the application of lime products is demonstrated by the working principle of “Turbo Lime”, a special lime with high reactivity for the absorption of acid gas constituents, which represents a departure from the conventional manufacturing process for lime for flue gas purification.

2 Lime as a chemisorbent

All methods for the neutralization of acid gas constituents in flue gas purification systems involve the addition of an absorption medium, which results in a combination of chemisorptive and adsorptive processes. The most important chemisorbent is calcium hydroxide, which for decades has served as a means of removing acid pollutants from the flue gas of thermal processes. However, depending on the application it is also possible to use other lime products [3].

- Fine calcium carbonate CaCO_3
- used in systems with low SO_2 and HCl contents in the raw gas or as an additive in combustion chambers
- Fine calcium oxide CaO
- used in spray-sorption systems with their own slaking plant for lime milk production
- Fine calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- used in systems where the pollutants can occur in high concentrations

Each of these products is suitable for a particular application, the criteria for their selection being the concentration of the acid pollutants, the respective flue gas temperature and the associated reactivity stoichiometry. The following reactions take place:



1 Einleitung

Kalk ist ein uraltes Material. Mit dem Erscheinen des Menschen vor 1–2 Mio. Jahren setzte eine völlig neue Entwicklung in der Calciumcarbonatnutzung ein, die bis heute nichts von ihrer Attraktivität verloren hat. Im Gegenteil: Über die Nutzung von Karbonatgesteinen für Wohnraumzwecke bis hin zum Einsatz von Kalkprodukten im Umweltschutz hat Kalk wesentlich dazu beigetragen, Kultur und Zivilisation zu schaffen und zu entwickeln [1]. Die technische Revolution eröffnete immer neue Einsatzgebiete für Kalk und weitere technische Verbesserungen der Herstellung von Kalk und der damit verbundenen Kalkprodukte. Die Nutzung von kalkbasierten Additiven als Neutralisationsmittel im Umweltbereich war daher logische Konsequenz der technischen Entwicklung.

Zunehmende Anforderungen an die Reinhaltung der Luft eröffneten den Kalkprodukten ein weites Einsatzspektrum in der Abgasreinigung bis hin zum Ende der Achtzigerjahre. Hatte man dann zu Beginn der Neunzigerjahre noch die Idee, Rauchgasreinigungen durch mehrere nacheinandergeschaltete Stufen immer effektiver zu gestalten, geht der Trend heute wieder zu einfachen, aber wirkungsvollen Technologien der Rauchgasreinigung [2], die alle den Einsatz kalkbasierter Verfahren voraussetzen.

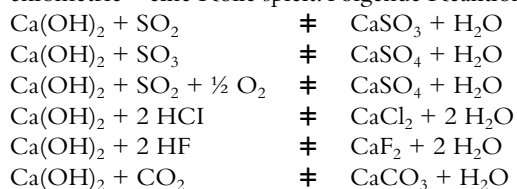
Dass auch in der heutigen Zeit Weiterentwicklungen der Kalkprodukte neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnen, zeigt die Wirkungsweise von Turbokalk, ein Spezialkalk mit hoher Reaktivität zur Absorption saurer Gasbestandteile, die den bisher gegangenen Weg der Herstellung von Kalk für die Rauchgasreinigung verändert und auf eine neue Basis hebt.

2 Kalk als Chemisorbent

Die Neutralisation von sauren Schadgasen in der Rauchgasreinigung erfolgt in allen Systemen durch Zuführung eines Absorbens und bewirkt eine Kombination von chemisorptiven und adsorptiven Prozessen. Das wichtigste Chemisorbent ist Kalkhydrat, das für die Abscheidung von sauren Schadstoffen aus Rauchgasen hinter thermischen Prozessen seit vielen Jahrzehnten im Einsatz ist. Je nach Einsatzfall können aber auch andere Kalkprodukte zum Einsatz kommen [3].

- Calciumcarbonat CaCO_3 – feinteilig
- Einsatz in Anlagen mit niedrigen SO_2 - und HCl-Rohgaswerten oder als Additiv im Feuerraum
- Calciumoxid CaO – feinteilig
- Einsatz in Sprühsorptionsanlagen mit eigener Löschanlage zur Kalkmilchproduktion
- Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – feinteilig
- Einsatz in Anlagen, in denen Schadstoffe auch in hohen Konzentrationsbereichen vorliegen

Jedes dieser Produkte ist für einen bestimmten Einsatzfall geeignet, wobei als Kriterien für die Auswahl der Produkte neben der Konzentration der sauren Schadstoffe auch die jeweilige Rauchgastemperatur und damit die jeweilige Reaktivität – Stöchiometrie – eine Rolle spielt. Folgende Reaktionen laufen ab:

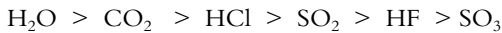


2.1 Reactivity/affinity

The reactivity of the relevant acid gas constituents with the lime additives can be depicted as follows:



However, exhaust gas frequently shows a totally different mass distribution. This can be seen from the molecule frequency in the respective volume element [4]:



This shows that a substantial conversion reaction of calcium hydroxide with CO_2 takes place, although the reactivity of CO_2 is significantly lower than that of the other gas constituents. For example [5], the average exhaust gas of a combustion system contains

1 molecule of H_2F_2
 around 5 molecules of SO_2
 around 30 molecules of HCl
 around 4500 molecules of CO_2
 around 5500 molecules of H_2O

As SO_2 occupies an unfavourable position in the exhaust gas, both as regards its reactivity and with respect to its molecule frequency in the volume element, its conversion reaction with the lime additive and its removal rate are significantly lower than those of HCl . The following removal rates resulted from an investigation into the removal of acid gas constituents by injection of calcium hydroxide with a stoichiometric factor of 2 and 3 at an exhaust gas temperature of 180°C and conditioning with water [6]:

HF removal of 99 %
 HCl removal of 85 %
 SO_2 removal of 50 %

For this reason, the higher additive consumption of the dry process compared to the wet scrubbing process (stoichiometric factor 1) is also clearly apparent.

2.2 Stoichiometric factor

The stoichiometric factor is the quantitative description of chemical reactions. It represents the calculation of the quantity of a material that is generated or converted during the chemical reaction. Under ideal conversion conditions with the stoichiometric factor of 1 the following amounts of calcium hydroxide are required for the removal of acid gas constituents:

HF = 1.85 kg/kg HCl = 1.01 kg/kg SO_3 = 0.93 kg/kg
 SO_2 = 1.16 kg/kg

However, as the employed products do not consist to 100 % of the active substance calcium hydroxide and as the reaction conditions do not permit a 100 % conversion, a higher consumption is actually necessary for the same conversion efficiency, which therefore requires an increase of the stoichiometric factor. There are four ways of compensating for this disadvantage at otherwise identical boundary conditions:

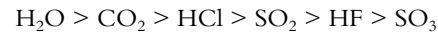
- increasing the retention time of the additive in the removal system

2.1 Reaktivität/Affinität

Die Reaktivität der betreffenden Schadgaskomponenten gegenüber Kalkadditiven kann in folgender Weise eingeteilt werden:



Im Abgas liegt aber häufig eine völlig andere Massenverteilung vor. Das zeigt sich in der Molekülhäufigkeit im jeweiligen Volumenelement [4]:



So erfolgt ein beträchtlicher Umsatz von Kalkhydrat mit CO_2 , obwohl von der Reaktionsfähigkeit CO_2 deutlich hinter den anderen Schadgaskomponenten zurückliegt. Zum Beispiel [5] kommen im durchschnittlichen Abgas einer Verbrennungsanlage auf

1 Molekül H_2F_2
 ca. 5 Moleküle SO_2
 ca. 30 Moleküle HCl
 ca. 4500 Moleküle CO_2
 ca. 5500 Moleküle H_2O

Da SO_2 sowohl in der Reaktionsfähigkeit als auch in der Molekülhäufigkeit im Volumenelement eine ungünstige Stellung im Abgas einnimmt, ist der Umsatz mit dem Kalkadditiv bzw. die Abscheiderate bedeutend niedriger als für HCl . Untersuchungen zur Abscheidung saurer Gasbestandteile bei einer Abgastemperatur von 180°C und Konditionierung mit Wasser zeigten bei einer Dosierung von Kalkhydrat mit einem stöchiometrischen Faktor 2 und 3 folgende Abscheideraten [6]:

HF-Abscheidung von 99 %
 HCl-Abscheidung von 85 %
 SO_2 -Abscheidung von 50 %

Daher macht sich auch der erhöhte Additivverbrauch bei den Trockenverfahren gegenüber den Nasswaschverfahren (stöchiometrischer Faktor 1) deutlich bemerkbar.

2.2 Stöchiometrischer Faktor

Der stöchiometrische Faktor stellt die mengenmäßige Beschreibung von chemischen Reaktionen dar. Hierbei werden die Mengen eines Stoffes berechnet, die bei der chemischen Reaktion entstehen beziehungsweise umgesetzt werden. Bei idealen Umsetzungsverhältnissen mit dem stöchiometrischen Faktor 1 werden folgende Mengen Kalkhydrat zur Abscheidung der sauren Gasbestandteile benötigt:

HF = 1,85 kg/kg HCl = 1,01 kg/kg SO_3 = 0,93 kg/kg
 SO_2 = 1,16 kg/kg

Da jedoch die Wirksubstanz Kalkhydrat in den verwendeten Produkten nicht 100 % beträgt und auch die Reaktionsbedingungen einen 100 %igen Umsatz nicht zulassen, ist ein erhöhter Verbrauch für die gleiche Umsatzwirkung und damit eine Erhöhung des stöchiometrischen Faktors notwendig. Um diesen Nachteil auszugleichen, ergeben sich bei sonst gleichen Randbedingungen vier Möglichkeiten:

- Erhöhung der Verweilzeit des Additivs im Abscheidesystem
- Konditionierung der Rauchgase

- conditioning the flue gas
- generating fresh additive surfaces
- modifying the properties of the additive

3 Increasing the reactivity of lime products

3.1 Prolonging the retention time

Increasing the retention time of the lime additives is one precondition for improving the utilization of the individual lime particles. Different plant engineering firms have in the meantime implemented widely differing concepts, for instance:

- a circulating fluidized bed in the flue gas purification system
- deflection elements in the absorbent dosing system
- increased pressure drop at the fabric filter
- recirculation of the additive

3.2 Conditioning of the flue gas

Conditioning of the flue gas results in the formation of a hydrate envelope around the solid particles, which has an extraordinarily favourable influence on the reaction kinetics compared to pure dry dosing. In industrial plants a number of different conditioning processes are employed. On the one hand, the relative exhaust gas moisture can be increased by means of a water injection system, but on the other hand a number of processes have been recently developed in which the recirculating absorbent is moistened. Examples for this are:

- water injection into a conditioning reactor
- steam injection
- spray sorption
- cooling-down the flue gas in a heat exchanger
- the NID process
- moistening screw conveyor

3.3 Generating fresh additive surfaces

The large calcium hydroxide structures created by agglomeration have to be broken up again in the course of the recirculation process in order to involve free reactants on newly created fresh additive surfaces in the chemisorption. A very broad range of technical processes are used for this purpose, but they all involve the principle of breaking up the agglomerations, e.g.:

- ball rotor process
- mixing screw conveyors for the recirculated additive and fresh additive
- deflection bends in the flue gas duct
- internal elements in the flue gas duct

3.4 Modifying the properties of the additive

One significant method for improving the reactivity of the lime additive is modification of the additive properties by treatment of the fresh calcium hydroxide by various mechanical or chemical processes [7]. The following processes are examples:

- activation by adding inorganic or organic materials
- mixing with other substances
- modification of the granulometric distribution
- modification of the surface structure
- modification of the pore structure

For the last 20 years, the conversion rate has been successfully improved by enlarging the reaction surface, which was achieved

- Erzeugung frischer Additivoberflächen
- Veränderung der Additiveigenschaften

3 Reaktivitätserhöhung von Kalkprodukten

3.1 Erhöhung der Verweilzeit

Die Erhöhung der Verweilzeit des Kalkadditivs ist eine Voraussetzung zur besseren Ausnutzung der einzelnen Kalkpartikel. Unterschiedlichste Konzepte der verschiedenen Anlagenbauer sind inzwischen technisch umgesetzt worden, z. B.:

- Zirkulierende Wirbelschicht in der Rauchgasreinigung
- Umlenkeinrichtungen in der Absorbensdosierung
- Erhöhung des Druckverlustes am Gewebefilter
- Rezirkulation des Additivs

2.2 Konditionierung der Rauchgase

Durch die Konditionierung der Rauchgase bildet sich eine Hydrathülle um die Feststoffpartikel, wodurch die Reaktionskinetik gegenüber der reinen trockenen Dosierung außerordentlich begünstigt wird. Die Konditionierung wird großtechnisch in unterschiedlichsten Verfahren umgesetzt. Einerseits erfolgt eine Erhöhung der relativen Abgasfeuchte durch eine Wassereindüsung, andererseits wurden in letzter Zeit Verfahren entwickelt, bei denen das rezirkulierende Absorbens angefeuchtet wird. Beispiele dafür sind:

- Wassereindüsung in einen Konditionierungsreaktor
- Wasserdampfeindüsung
- Sprühsorption
- Abkühlung der Rauchgase im Wärmetauscher
- NID-Verfahren
- Befeuchtungsschnecke

3.3 Erzeugung frischer Additivoberflächen

Die durch Agglomeration entstandenen großen Kalkhydratstrukturen müssen im Rezirkulationsprozess wieder aufgebrochen werden, um freie Reaktanten an neu entstandenen frischen Additivoberflächen in die Chemisorption einzubeziehen. Technisch werden dazu unterschiedlichste Verfahren eingesetzt, die aber alle das Prinzip des Zerstörens der Agglomerate benutzen, z. B.:

- Kugelrotorverfahren
- Mischschnecken für Rezirkulat und Frischadditiv
- Umlenkbögen im Rauchgaskanal
- Rauchgaskanaleinbauten

3.4 Veränderung der Additiveigenschaften

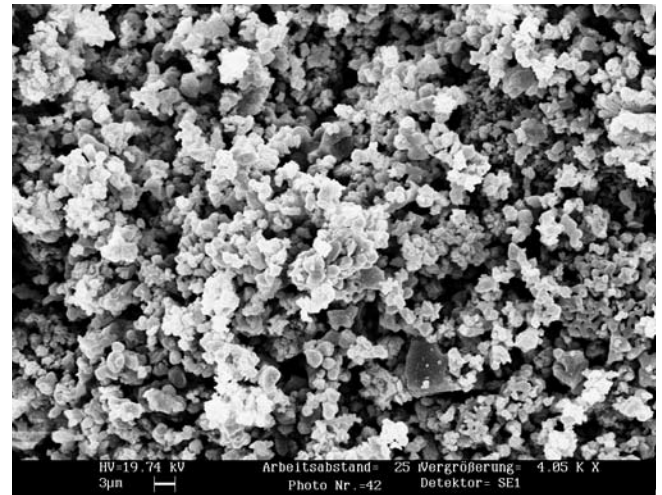
Ein bedeutender Weg zur Verbesserung der Reaktivität der Kalkadditive ist eine Veränderung der Additiveigenschaften durch unterschiedliche mechanische oder chemische Behandlungen von frischem Kalkhydrat [7]. Folgende Verfahren sind z. B. bekannt:

- Aktivierung durch Zusatz anorganischer oder organischer Stoffe
- Mischungen mit anderen Substanzen
- Veränderung der Korngrößenverteilung
- Veränderung der Oberflächenstruktur
- Veränderung der Porenstruktur

Die Verbesserung der Umsatzrate durch Vergrößerung der Reaktionsfläche ist ein schon seit 20 Jahren beschrittener erfolg-



1 Calcium hydroxide particle • Kalkhydratpartikel



2 Large particle surface of freshly produced calcium hydroxide [10]
Große Partikeloberfläche bei frisch erzeugtem Kalkhydrat [10]

by manufacturing calcium hydroxides with a large specific surface [8]. Cost-intensive grinding processes, gentle burning of the limestone and appropriate selection of the slaking conditions are ways of enlarging the reaction surfaces and thus increasing the specific surface [9].

4 Significance of the particle surface

In the chemical world, the particle surface determines how well two substances react with one another. The reactivity rises parallel to the increase in surface. For this reason, the particle surface is the most important yardstick for determining the absorption properties of a lime additive. One way of increasing the absorption capability is to enlarge the specific and thus reactive surface of the calcium hydroxide particle. Another method is to enlarge the external surface of the particle, as the particle surface increases when the particle size decreases. In the following, the two methods are compared.

4.1 Internal surface/porosity

The specific surface is a very significant factor for the absorption processes. Although the specific surface depends on the fineness of the particle, it is also decisively influenced by the particle's porosity and roughness, as well as the particle shape. The specific surface is ascertained by the BET process. The BET gas adsorption process according to DIN 66 131 determines the surface via the volume of a monomolecular film of moisture by means of a gas, generally nitrogen [11]. **Table 1** shows different specific surfaces according to BET. This clearly illustrates

Tab. 1: Specific surfaces acc. to BET
Spezifische Oberflächen nach BET

Absorbent/Adsorbent <i>Absorbens/Adsorbens</i>	Formula/abbreviation <i>Formel/Abkürzung</i>	Spec. surface <i>Spezifische Oberfläche</i> [m ² /g]
Calcium oxide <i>Calciumoxid</i>	CaO	1–3
Calcium hydroxide <i>Calciumhydroxid</i>	Ca(OH) ₂	15–18
(Calcium hydroxide) <i>(Calciumhydroxid)</i>	<i>special/spezial</i>	35–45
Activated coke/ <i>Aktivkoks</i>	AC	300–400
Activated carbon <i>Aktivkohle</i>	AK	500–1600
Zeolites/ <i>Zeolithe</i>	Z	4–90

reicher Weg, der im Ergebnis zu Kalkhydraten mit einer großen spezifischen Oberfläche führten [8]. Kostenintensive Mahlprozesse, schonendes Brennen des Kalksteins und geeignete Auswahl der Lösbedingungen sind ebenfalls Möglichkeiten, die Reaktionsflächen, und damit die spezifischen Oberflächen, zu erhöhen [9].

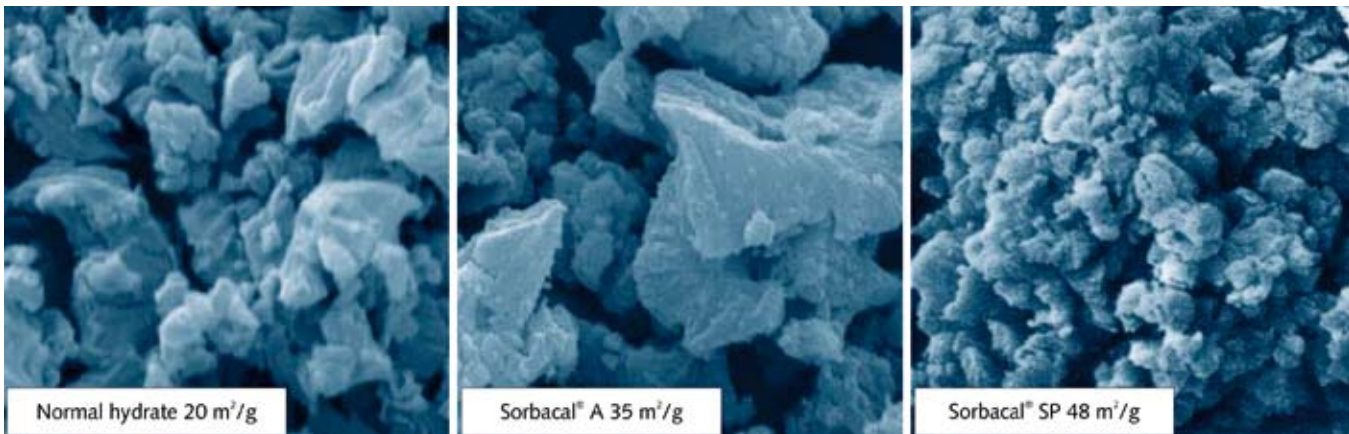
4 Bedeutung der Partikeloberfläche

In der Welt der Chemie bestimmt die Partikeloberfläche, wie gut zwei Substanzen miteinander reagieren. Die Reaktivität vergrößert sich mit vergrößerter Oberfläche. Aus diesem Grund ist die Partikeloberfläche der wichtigste Maßstab zur Bestimmung der Absorptionseigenschaften eines Kalkadditivs. Eine Möglichkeit, die Absorptionsfähigkeit zu erhöhen, ist die Vergrößerung der spezifischen und damit reaktionsfähigen Oberfläche des Kalkhydratpartikels. Ein weiterer Weg ist es, die äußere Oberfläche der Partikel zu erhöhen, da sich die Partikeloberfläche vergrößert, wenn die Partikelgröße sich verkleinert. Im Folgenden werden beide Möglichkeiten gegenübergestellt.

4.1 Innere Oberfläche/Porosität

Für die Absorptionsprozesse spielt die spezifische Oberfläche eine bedeutende Rolle. Diese hängt zwar von der Feinheit der Partikel ab, daneben wird sie jedoch maßgeblich von der Porosität und Rauigkeit der Partikel sowie der Partikelform bestimmt. Die Bestimmung erfolgt nach der BET-Methode. Mit dem Verfahren der Gasadsorption, BET nach DIN 66 131, wird die Oberfläche über das Volumen einer monomolekularen Benetzungsschicht durch ein Gas, meist Stickstoff, bestimmt [11]. **Tabelle 1** zeigt unterschiedliche spezifische Oberflächen nach BET. Deutlich sind die Unterschiede der spezifischen Oberfläche bei den kalkstämmigen Adsorbentien und den oberflächenaktiven Adsorbentien zu erkennen. Die folgenden Aufnahmen verdeutlichen die Oberflächenvergrößerung durch Produktion unterschiedlicher Kalkhydrate (**Bilder 1–3**).

Neben der Partikelgrößenbestimmung und der Ermittlung der spezifischen Oberfläche kann eine Porenanalytik wichtige Hinweise auf die Reaktivität und die Ab- und Adsorptionskapazität geben. **Tabelle 2** zeigt die Porosität ausgewählter Ab- und Adsorbentien. Doch nicht nur Porosität und Porenvolumen spielen eine große Rolle, sondern insbesondere bei der kombinierten



3 Different calcium hydroxides [12] • Unterschiedliche Kalkhydrate [12]

the differences in specific surface of the lime-based absorbents and the surface-active adsorbents. The subsequent photographs clearly show the surface enlargement achieved by the production of different calcium hydroxides (Figs. 1–3).

In addition to the particle size measurement and determination of the specific surface, a pore analysis can produce important information about the reactivity and the absorption and adsorption capacity. Table 2 shows the porosity of selected absorbents and adsorbents. However, it is not only the porosity and the pore volume that play a major role, but also the pore radius distribution – particularly in the case of combined absorption and adsorption. The creation of pore entrances that are large enough for the expected molecule sizes and the prolongation of retention times in the flue gas stream make it possible for the molecules to travel into the interior of the particle in order to utilize the free active surfaces inside the particle for chemisorption.

If the pore entrances are too small, it is not possible for molecules to pass into the interior of the particle and they then block the pore entrances. Such a blockage can also be caused by the increase in volume of the reaction products. A suitably large pore volume with correspondingly large pore entrances can enable very high pollutant loadings before all the free reactive surfaces are occupied.

Tab. 2: Porosity and pore volume
Porosität und Porenvolumen

	Porosity Porosität [%]	Pore volume Porenvolumen [cm ³ /g]
	(Mean values/Mittelwerte)	
CaCO ₃	1.1	0.02
Gneiss/Gneis	8.2	
Quartzite/Quarzit	22.0	
Suevite/Suevit (Trass)	28.0	0.25
CaO	35.0	
Ca(OH) ₂	60.5	0.08
Ca(OH) ₂ special/spezial		0.20
Hearth-furnace coke Herdfenkoks		0.4–0.62
Activated carbon/Aktivkohle		0.5–2
Zeolites/Zeolithe		0.06–0.09
Bentonite/Bentonite		0.2–0.4

Ab- und Adsorption auch die Porenradienverteilung. Über die Schaffung von entsprechend den Molekülgrößen angepassten Eingangsporen und längeren Verweilzeiten im Rauchgasstrom wird den Molekülen eine Wanderungsbewegung in das Innere des Partikelkorns ermöglicht, um im Inneren freie aktive Oberflächen zur Chemisorption zu nutzen.

Sind die Eingangsporen zu klein, kann ein Molekül nicht ins Innere des Kornes gelangen und verstopft die Eingangsporen. Ebenso kann eine Verstopfung durch die Volumenvergrößerung der Reaktionsprodukte erfolgen. Ein entsprechend großes Porenvolumen mit entsprechend großen Eingangsporen kann sehr hohe Schadstoffbelastungen ermöglichen, bevor alle freien reaktiven Oberflächen belegt sind.

4.1.1 Methoden der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche von Kalkhydrat ist abhängig vom Brenngrad des Ausgangskalkes [13]. Die Oberfläche nimmt mit steigender Reaktionsfähigkeit des Kalkes zu. Das ist der Grund, dass unterschiedliche Kalkwerke trotz vergleichbarer Technik Kalke mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen produzieren. Dieser Effekt kann aber nur in engen Grenzen genutzt werden, da mit der Erhöhung der Reaktionsfähigkeit die Agglomeration des Kalkes zunimmt. Wichtigster Schritt bei der Herstellung von Kalkhydraten mit einer großen spezifischen Oberfläche ist ein entsprechendes Trockenlöschverfahren des CaO in ausgesuchten Löschanlagen. Durch den Zusatz von organischen Lösungsmittel-Wasser-Gemischen zum Löschwasser kann die Oberfläche signifikant vergrößert werden.

Eine weitere Methode besteht im Mischen von Standardkalkhydrat mit oberflächenaktiven Substanzen, z. B. Aktivkoks oder Aktivkohle. Zwar wird damit im gesamten Partikelkollektiv die spezifische Oberfläche erhöht, diese steht aber zu adsorptiven Prozessen nicht zur Verfügung, da die Oberflächenerhöhung allein über die adsorptive Komponente erfolgt [14] (Tabelle 3).

Allen Methoden ist jedoch gemein, dass ein Kalkadditiv produziert wird, das zwar entsprechend den Affinitäten für die Abscheidung von HF und HCl sehr gut und spontan geeignet ist, jedoch für die Abscheidung von SO₂ eine entsprechende Verweilzeit benötigt. Neben der Verweilzeit ist für die SO₂-Abscheidung auch eine der Molekülgröße angepasste Porenstruktur notwendig, ohne die eine Ausnutzung der freien Kalkoberfläche im Inneren des Kalkpartikels nicht möglich ist. Eine

4.1.1 Methods for enlarging the specific surface

The specific surface of calcium hydroxide is a function of the degree of burning of the initial lime material [13]. The higher the reactivity of the lime, the larger the particle surface. This is the reason why different lime plants produce limes with different specific surfaces in spite of comparable system technology. However, this effect can only be utilized within narrow limits, as higher reactivity causes increased agglomeration of the lime. The most important step in the manufacturing of calcium hydroxides with large specific surfaces is a suitable dry slaking process for the CaO in special slaking systems. It is possible to significantly enlarge the surface by adding a mixture of organic solvents and water to the slaking water.

A further method is to mix standard calcium hydroxide with surface-active substances, e.g. activated coke or activated carbon. Although this method results in a high specific surface in the overall mass of particles, this is not available for absorptive processes because the increase in specific surface is solely due to the adsorptive component [14] (Table 3).

However, all methods have the common feature that the produced lime additive is – in accordance with its affinities – capable of effective and spontaneous removal of HF and HCl, but requires an appropriate retention time for the removal of SO₂. Apart from the retention time, SO₂ removal also demands a pore structure that is suited to the molecule size, as it is otherwise impossible to utilize the free surface in the interior of the lime particle. One solution for that problem is the manufacturing of a lime product with a very large external surface.

4.2 External surface

High reactivity is offered by materials that have an extremely large surface in relation to their mass. Such so-called large-surface materials possess multifarious application possibilities. Their small particle size is one of the main reasons for their special properties. The relative surface size increases as the particle size decreases. For this reason, a mass of particles consisting of very small individual particles presents an extremely large surface, which decisively influences its behaviour.

In contrast to large particles, it is the outer surface of ultrafine particles that hold most of the free reactants that are needed for the reaction. As they have no bonding partners, these outer-surface atoms are highly reactive. When a material consists of very small particles, its properties can be significantly different from those of the same material in the form of “large lumps”. One reason for this is that the mass-transfer coefficient of the heterogeneous surface of a porous material system is the product of

- the mass-transfer coefficients of the homogenous surface of a single-phase system and
- a surface-utilization factor, which characterizes the proportion of the total surface area that is available for the mass transfer.

The mass-transfer coefficient of the homogenous surface is therefore related to its geometric form.

For the application of lime-based additives in flue gas purification for the removal of acid gas constituents, a reduction

Lösung für das Problem ist die Herstellung eines Kalkproduktes mit einer sehr großen äußeren Oberfläche.

4.2 Äußere Oberfläche

Hohe Reaktivitäten bieten Stoffe, die im Verhältnis zu ihrer Masse über eine extrem große Oberfläche verfügen. Solche so genannten hochoberflächigen Stoffe eröffnen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Die geringe Größe von Partikeln ist einer der Hauptgründe für besondere Eigenschaften. Die relative Oberfläche nimmt mit abnehmender Teilchengröße zu. Aus diesem Grund haben Partikelkollektive aus sehr kleinen Einzelpartikeln eine extrem große Oberfläche, die das Verhalten maßgeblich beeinflusst.

Bei kleinsten Partikeln liegt im Gegensatz zu großen Partikeln ein größerer Teil der freien und für die Reaktion notwendigen Reaktanten an der Partikeloberfläche. Diese Oberflächenatome sind mangels Bindungspartnern sehr reaktionsfreudig. Wenn ein Material in der Form sehr kleiner Partikel vorliegt, können sich seine Eigenschaften deutlich von denen unterscheiden, die es als „großer Brocken“ hat. Ein Grund dafür ist, dass sich der Stoffübergangskoeffizient der heterogenen Oberfläche eines porösen Stoffsystems als Produkt

- des Stoffübergangskoeffizienten der homogenen Oberfläche eines Einphasensystems und
- eines Flächennutzungsfaktors, der den Anteil der für den Stoffübergang zur Verfügung stehenden Fläche an der Gesamtoberfläche kennzeichnet,

zusammensetzt. Der Stoffübergangskoeffizient der homogenen Oberfläche ist daher mit ihrer geometrischen Gestalt verbunden.

Für den Bereich des Einsatzes von kalkstämmigen Additiven in der Rauchgasreinigung zur Abscheidung saurer Gasbestandteile bedeutet eine Verringerung der Teilchengröße und damit eine Erhöhung der äußeren Oberfläche eine deutliche Erhöhung der Reaktivität der Kalkpartikel (Bild 4). Dadurch ergeben sich wesentliche zusätzliche Effekte:

- Erhöhung der freien Reaktanten an der Partikeloberfläche
- Bessere Nutzung der freien Reaktanten für die Chemisorption
- Erhöhung der Spontaneität gegenüber sauren Gasbestandteilen

4.2.1 Methoden der Vergrößerung der äußeren Oberfläche

Die Herstellung von kalkstämmigen Produkten mit einer großen äußeren Oberfläche erfolgt immer durch mechanische Prozesse ohne Hinzufügen von Chemikalien [15].

Tab. 3: BET surfaces of blended products
BET-Oberflächen von Mischprodukten

Blended adsorbents/Mischadsorbentien	BET surface BET-Oberfläche [m ² /g]
95 % Calcium hydroxide/Kalkhydrat 5 % Hearth-furnace coke/Herdofenkok	34
90 % Calcium hydroxide/Kalkhydrat 10 % Hearth-furnace coke/Herdofenkoks	48
80 % Calcium hydroxide/Kalkhydrat 20 % Hearth-furnace coke/Herdofenkoks	76
95 % Calcium hydroxide/Kalkhydrat 5 % Activated carbon/Aktivkohle	84

in particle size and the associated increase in external surface significantly increases the reactivity of the lime particle (Fig. 4). This results in additional important effects:

- a rise in the number of free reactants on the particle surface
- better utilization of the free reactants for chemisorption
- increased spontaneity towards acid gas constituents

4.2.1 Methods of enlarging the external surface

Lime-base products with a large external surface are always manufactured by mechanical processes without the addition of chemicals [15]:

- dry grinding of burnt lime
- grinding of calcium hydroxide
- separation of calcium hydroxide

The reactivity and thus the particle size of burnt lime depend decisively on the burning process. Subsequent crushing of the burnt lime can take place in impact crushers or hammer mills and the fine grinding can be performed in ball mills or roller mills. However, the disadvantage of this variant is that a strong agglomeration of fine particles takes place in the subsequent slaking process to calcium hydroxide, so that the external surface created by the grinding process is lost.

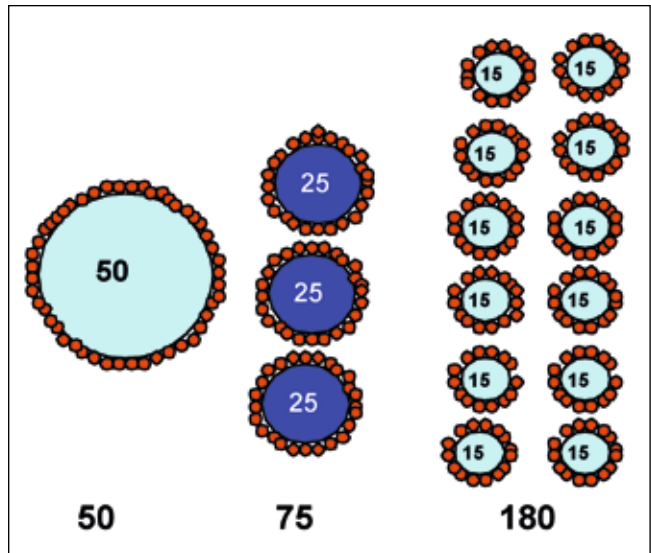
Although it is possible to grind the already-produced calcium hydroxide, this can only be done within narrow limits. The main problem with grinding calcium hydroxide is that the particle size range is shifted into the very fine sector of up to 1 µm. This results in strong agglomeration of the particles into clumps ranging in size from a few µm to several tenths of a millimetre. These clumps vary considerably in strength [16]. Clumping hinders the free flowing of the calcium hydroxide and can cause blockages and bridging in silos, discharge devices and conveying piping [17].

Another method is the separation of calcium hydroxide (Fig. 5). This involves the almost complete removal of the upper portion of the particle size range, i.e. the so-called coarse fraction, which is less reactive. However, this must not shift the particle range into the fine sector, but must result in a significant increase in the medium particle size fraction. This effectively prevents the agglomeration of superfine particles and has no negative effect on the flow properties of the calcium hydroxide.

4.2.2 Effects on the production process

Implementation of the above considerations at the Zement- und Kalkwerk Otterbein (Fig. 6) resulted in a special process for manufacturing a calcium hydroxide with a large external surface. This special lime product (Otterlit Turbo Lime) is produced in the following process steps:

- The produced burnt lime is crushed by an impact crusher to a particle size range of 0–5 mm before slaking.
- After slaking with water but without the use of chemical additives, the lime is slaked completely as a result of a prolonged storage time of up to 40 hours.

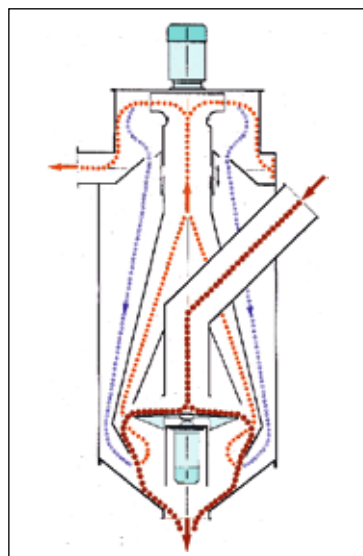


4 Increasing the number of free reactants by enlarging the surface
Erhöhung der Anzahl freier Reaktanten durch Oberflächenvergrößerung

- Trockenes Vermahlen von Branntkalk
- Vermahlen von Kalkhydrat
- Sichten von Kalkhydrat

Die Reaktivität und damit auch die Korngröße von Branntkalk hängen entscheidend vom Brennprozess ab. Ein nachträgliches Aufmahlen des Branntkalkes kann in Prall- oder Hammermühlen erfolgen, ein Feinmahlen mit Rohr- oder Rollenmühlen. Nachteilig in dieser Variante ist jedoch, dass im nachfolgenden Löschprozess zu Kalkhydrat eine starke Agglomeration der feinen Partikel erfolgt und somit die durch das Aufmahlen einmal erzeugte äußere Oberfläche nicht mehr gegeben ist.

Das Vermahlen von bereits produziertem Kalkhydrat ist zwar möglich, aber nur in einem stark begrenzten Bereich. Hauptproblem dabei ist die Verschiebung des Kornbandes in den sehr feinen Bereich bis 1 µm. Das führt zu einem starken Agglomerieren der Partikel bis hin zum Verbacken ganzer Partikelkollektive. Ihre Größe reicht von wenigen µm bis zu mehreren zehntel Millimetern bei erheblich schwankenden Festigkeiten [16]. Diese Verbackungen behindern das Fließverhalten des Kalkhydrates und führen zu Verstopfungen und Brückenbildung in Silo, Austragsorganen und Förderleitungen [17].



5 Schematic representation of air separation (Vortex System)
Schematische Darstellung der Windsichtung (System Vortex)

Eine weitere Methode ist das Sichten von Kalkhydrat (Bild 5). Dabei wird das obere Kornband, also die so genannte Grobfraktion, die weniger reaktiv ist, fast vollständig aus dem Kornband entfernt. Gleichzeitig darf aber keine Verschiebung zur Feinfraktion erfolgen, sondern eine deutliche Erhöhung der Mittelkornfraktion. Dadurch wird das starke Agglomerieren superfeiner Partikel wirksam verhindert und das Fließverhalten des Kalkhydrates nicht negativ beeinflusst.



6 Cement- and calcium plant Otterbein
Zement- und Kalkwerk Otterbein

- The subsequent multistage separation results in a specific optimum granulometric composition.

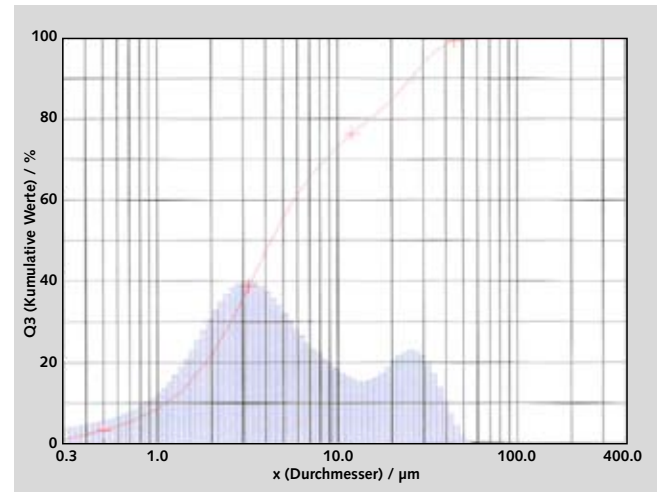
The differences between a standard calcium hydroxide 1 and the special product Otterlit are shown in **Figures 7–9**. It can be clearly seen that in the case of the calcium hydroxide 1 (yellow) there is a second peak in the coarse particle size sector (Fig. 8). In the case of Otterlit (red), this peak has been eliminated by the separation process. As the particles are now concentrated in the small and medium size range, an increase of the external surface by more than 65 % has been achieved in comparison to calcium hydroxide 1. This is also demonstrated by comparisons of different calcium hydroxides, which show distinct differences, particularly as regards the specific internal surfaces according to BET:

Otterlit	8–10 m ² /g
calcium hydroxide 1 (K1)	18–20 m ² /g
calcium hydroxide 2 (K2)	35–38 m ² /g
calcium hydroxide 3 (K3)	45–48 m ² /g

Up to now, conventional opinion has held that calcium hydroxide with a low BET value cannot achieve an adequate chemisorption of acid constituents of flue gas. However, as also proven by application on an industrial scale, this is not the case. Thanks to the enlargement of the external surface, significantly

Tab. 4: Examples of Otterlit products [18]
Produktbeispiele Otterlit [18]

Product/Produkt	Composition/Zusammensetzung		
	White calcium hydroxide Weißkalkhydrat	Surface-active substance Oberflächenaktive Substanz	Inert material Inertmaterial
Otterlit H	100 % CI 90		
Otterlit HA 90	90 % CI 90	10 % Activated carbon Aktivkohle	
Otterlit HTK 8010	80 % CI 90	10 % Activated coke Aktivkoks	10 % Trass meal Trassmehl
Otterlit HK 96	96 % CI 90	4 % Activated coke Aktivkoks	



7 Granulometric distribution of calcium hydroxide 1
Kornverteilung Kalkhydrat 1

4.2.2 Auswirkungen auf die Produktion

Die o. g. Ausführungen führten in der Umsetzung zu einem speziellen System der Herstellung eines Kalkhydrates mit einer großen äußeren Oberfläche im Zement- und Kalkwerk Otterbein (**Bild 6**). Die Herstellung des Spezialkalkes (Otterlit-Turbokalk) wird in folgenden Schritten realisiert:

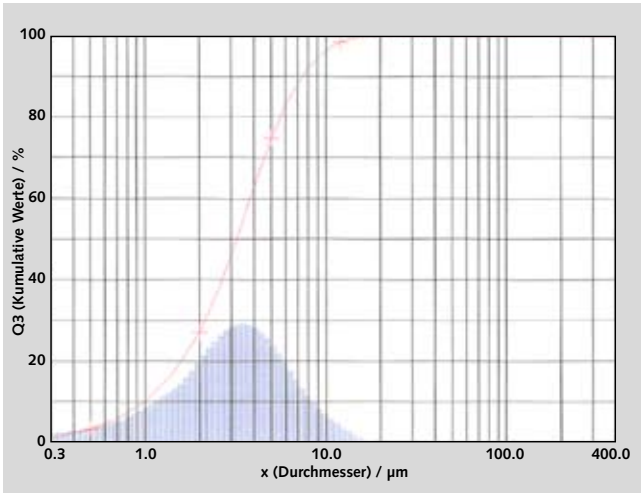
- Der produzierte Branntkalk wird mit einer Prallmühle vor dem Löschen auf eine Körnung von 0 bis 5 mm aufgemahlen.
- Nach dem Löschen mit Wasser ohne chemische Zusätze erfolgt eine vollständige weitere Löschung durch eine verlängerte Lagerzeit von bis zu 40 Stunden.
- In der anschließenden mehrstufigen Sichtung erfolgt der gezielte und optimierte Kornaufbau.

Die **Bilder 7–9** verdeutlichen die Unterschiede zwischen einem Standard-Kalkhydrat 1 und dem Spezialprodukt Otterlit. Deutlich ist zu erkennen, dass beim Kalkhydrat 1 (gelb) nochmals ein Pik im größeren Kornbandbereich zu finden ist (Bild 8). Bei Otterlit (rot) ist dieser Pik durch den Sichtungsprozess entfernt worden. Da die Partikel nun im kleinen und mittleren Partikelbereich konzentriert sind, ist eine Vergrößerung der äußeren Oberfläche um mehr als 65 % gegenüber Kalkhydrat 1 zu verzeichnen. Das zeigen auch Vergleiche unterschiedlicher Kalkhydrate, die sich insbesondere in den spezifischen inneren Oberflächen nach BET deutlich unterscheiden:

– Otterlit	8–10 m ² /g
– Kalkhydrat 1 (K1)	18–20 m ² /g
– Kalkhydrat 2 (K2)	35–38 m ² /g
– Kalkhydrat 3 (K3)	45–48 m ² /g

Nach bisher vorherrschender Meinung dürfte ein Kalkhydrat mit niedrigen BET- Werten keine ausreichende Chemisorption saurer Gasbestandteile im Rauchgas bewirken. Dies ist jedoch, wie auch der großtechnische Einsatz beweist, nicht der Fall. Durch die Vergrößerung der äußeren Oberfläche werden erheblich mehr Reaktanten in die Chemisorption einbezogen, sodass eine ausreichende Abscheidung saurer Gasbestandteile erfolgt.

REM Aufnahmen verdeutlichen die unterschiedlichen Oberflächenstrukturen (**Bild 10**). Betrachtet man die REM-Auf-



8 Special lime "Otterlit" • Spezialkalk Otterlit

more reactants participate in the chemisorption, so that an adequate removal of acid gas constituents takes place.

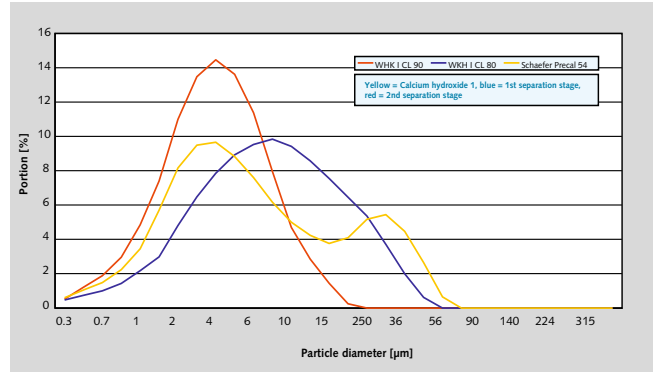
SEM photographs clearly show the different surface structures (Fig. 10). High resolution SEM photographs reveal significant differences in structure (Fig. 11). In the case of Otterlit, the sharply demarcated particle edges are conspicuous. This precludes agglomeration of the particles. Consequently, further reactants that are present on the surfaces are made freely accessible and therefore participate in the spontaneous chemisorption. Injection of the additive into the flue gas stream with the resultant swirling and distribution is an especially effective method of making these surfaces freely accessible.

In the case of K1, the coarser particles already mean that fewer reactants can participate. This shortcoming is exacerbated by the agglomeration effects, which are even stronger in the case of K2. The agglomerations prevent the removal of the acid molecules because they cannot reach the reactants, which are enclosed in the body of material, unless a long retention time is available, which is not the case in industrial practice. To counteract this, plant engineering firms have up to now resorted to techniques for breaking up the agglomerations (see sections 3.1 and 3.3).

In the case of K3, the so-called "cauliflower structure" shows that particles with large pore entrances were created, so that the molecules can find their way into the interior of the particle. However, in this case, too, this process can only take place if a long retention time is available. However, as the reaction products of the chemisorption have a significantly greater volume than the original molecules, the pore entrances are blocked by the reaction product, preventing any further molecules from reaching the interior of the particle. The picture also shows the negative feature of agglomerations and very large particles which can play little part in the chemisorption. Firstly, these are too large and too embedded in the structure and secondly they do not possess the necessary pore entrances like the distinctly smaller particles.

5 Results

Otterlit can be very effectively used in flue gas purification for the removal of acid gas constituents. Thanks to the reactants on



9 Granulometric distributions of different calcium hydroxides
Kornverteilungen unterschiedlicher Kalkhydrate

nahmen mit einer 5000er-Auflösung, so fallen signifikante Strukturunterschiede auf (Bild 11). Bei Otterlit sind deutlich die scharf abgegrenzten Partikelkanten zu erkennen, die kein Agglomerieren der Partikel zulassen. Damit sind weitere an den Oberflächen liegende Reaktanten frei zugänglich und an der spontanen Chemisorption beteiligt. Insbesondere beim Einblasen des Additivs in den Rauchgasstrom und bei der entsprechenden Verwirbelung und Verteilung werden diese Oberflächen frei zugänglich gemacht.

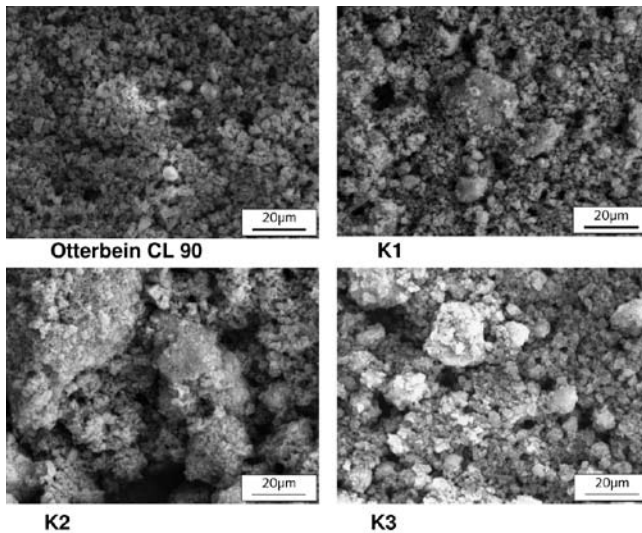
Beim K1 sind allein durch die größeren Partikel weniger Reaktanten beteiligt. Hinzu kommen Agglomerierungseffekte, die beim K2 noch viel stärker ausgeprägt sind. Das hat zur Folge, dass abzuscheidende Moleküle nicht bis an die nun innen liegenden Reaktanten gelangen können. Dazu wären lange Verweilzeiten notwendig, die in der Praxis aber nicht gegeben sind. Der Anlagenbau hat sich bisher damit geholfen, Techniken zum Aufbrechen der Agglomerate zu installieren (siehe Kapitel 3.1 und 3.3).

Beim K3 erkennt man an der so genannten „Blumenkohlstruktur“, dass hier Partikel mit großen Eingangsporen erzeugt wurden, um den Molekülen einen Weg in das Innere des Partikels zu bahnen. Aber auch hier sind längere Verweilzeiten notwendig, um diesen Prozess zu ermöglichen. Da aber die Reaktionsprodukte der Chemisorption ein deutlich größeres Volumen haben als die Ursprungsmoleküle, werden diese Eingangsporen durch die Reaktionsprodukte verstopft und können somit keine weiteren Moleküle in das Innere der Partikel gelangen lassen. Gleichzeitig werden aber auch die Agglomerate und die deutlich ausgeprägten sehr großen Partikel sichtbar, die nur wenig an der Chemisorption teilnehmen. Einerseits sind diese zu groß und fest in der Struktur, zum anderen haben sie nicht die notwendigen Eingangsporen wie die deutlich kleineren Partikel.

5 Resultate

Otterlit kann bevorzugt in der Rauchgasreinigung zur Abscheidung saurer Gasbestandteile eingesetzt werden. Durch die außen an der Partikeloberfläche liegenden Reaktanten entwickelt Otterlit eine große Spontaneität auf im Abgasstrom vorhandene Moleküle, insbesondere HCl.

Damit lassen sich vor allem bei Anlagen mit schwankenden Abgaswerten (z. B. Biomasseverbrennungsanlagen) schnell und sicher auftretende Spitzen abfangen. Die nachfolgenden Aggre-



10 SEM photographs of different calcium hydroxides at resolution 1000 REM-Aufnahmen unterschiedlicher Kalkhydrate

the external particle surface, Otterlit develops a great spontaneity for molecules in the stream of exhaust gas, particularly HCl.

Due to this spontaneity, the product can quickly and reliably counteract the peaks that particularly occur in plants with fluctuating exhaust gas values (e.g. biomass incineration plants). This relieves the load of the downstream units of the flue gas cleaning system (e.g. fabric filter), which thus operate more smoothly.

In initial trials at the refuse incineration plant in Hagen (Fig. 12) a highly surface-active lime additive with a specific internal surface of 45 m²/g was replaced by a lime additive with a high external surface. The following results were achieved:

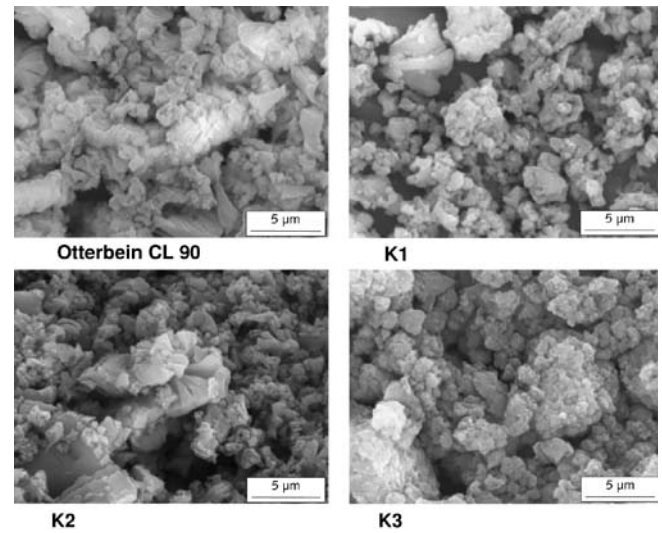
- compliance with all emission limit values
- maintenance of the stoichiometric factor
- good flow behaviour
- better operating economy due to lower product price

This prompted the owner to employ Otterlit for permanent operation. Meanwhile, other plant owners have also decided to exploit the spontaneous reactivity of the calcium hydroxide with large external surface in permanent operation.

6 Otterlit products

Lime additives of the Otterlit range have been specially developed for use in flue gas purification for the removal of acid gas constituents. The lime products can be used alone as the chemisorbent for the removal of HF, HCl and SO₂ or can be used in mixtures with surface active substance such as activated carbon, activated coke or Zeolites. In such mixtures the proportion of surface active substances can be 1–35 %. Multi-component mixtures are also possible.

Such mixtures are produced in special high-performance mixing systems. Segregation of the components can be reliably prevented by adaptation of the particle sizes, particularly the use of fine activated carbon. This is an important safety aspect when using these products in flue gas purification.



11 SEM photographs of different calcium hydroxides at resolution 5000 REM-Aufnahmen unterschiedlicher Kalkhydrate

gate in der Rauchgasreinigungsanlage (z. B. Gewebefilter) können entlastet und somit gleichmäßiger betrieben werden.

In ersten Versuchen in der Müllverbrennungsanlage Hagen (Bild 12) wurde ein hochoberflächenaktives Kalkadditiv mit einer spezifischen inneren Oberfläche von 45 m²/g durch ein Kalkadditiv mit großer äußerer Oberfläche ersetzt. Folgende Ergebnisse konnten erreicht werden:

- Einhaltung aller Emissionsgrenzwerte
- Beibehaltung des stöchiometrischen Faktors
- Gutes Fließverhalten
- Bessere Wirtschaftlichkeit durch günstigeren Preis

Der Betreiber hat sich daraufhin entschlossen, Otterlit im Dauerbetrieb einzusetzen. Weitere Betreiber haben sich inzwischen entschlossen, ebenfalls die spontane Reaktivität des Kalkhydrates mit einer großen äußeren Oberfläche im Dauerbetrieb zu nutzen.

6 Otterlit-Produkte

Kalkadditive der Otterlit-Reihe sind speziell für den Einsatz in der Rauchgasreinigung zur Abscheidung saurer Gasbestandteile entwickelt worden. Dabei kann Kalk als Chemisorbent zur Abscheidung von HF, HCl und SO₂ allein ebenso eingesetzt werden wie auch in Mischungen mit oberflächenaktiven Substanzen, wie Aktivkohle, Aktivkoks oder Zeolithe. Dabei sind Konzentrationen der oberflächenaktiven Substanzen von 1 bis 35 % möglich. Auch Mehrkomponentengemische sind möglich.



12 Hagen refuse incineration plant • MVA Hagen

Otterlit products are suitable for the following flue gas purification processes [19]:

- dry sorption
- conditioned dry sorption
- spray sorption
- police filter as fabric filter

This means that Otterlit can be employed for flue gas purification in a broad range of plants:

- refuse incineration plants
- hazardous waste incineration plants
- sewage slurry incineration plants
- scrap wood incineration
- straw incineration
- chipboard factories
- combustion systems partially using secondary fuels
- power stations
- cement factories
- lime plants
- industrial plants
- smelting works

Die Mischungen werden in speziellen Hochleistungsmischanlagen hergestellt. Durch die Anpassung der Korngrößen, speziell auch zur feinteiligen Aktivkohle, werden Entmischungen sicher verhindert. Das ist ein wesentlicher Sicherheitsaspekt beim Einsatz diese Produkte in der Rauchgasreinigung.

Otterlit-Produkte sind für folgende Rauchgasreinigungsverfahren geeignet [19]:

- Trockensorption
- konditionierte Trockensorption
- Sprühsorption
- Polzeifilter mit Gewebefilter

Damit kann Otterlit in vielen Anlagen zur Rauchgasreinigung eingesetzt werden:

- Müllverbrennungsanlagen
- Sondermüllverbrennungsanlagen
- Klärschlammverbrennungsanlagen
- Altholzverbrennung
- Strohverbrennung
- Spanplattenfabriken
- Abfallmitverbrennung
- Kraftwerke
- Zementwerke
- Kalkwerke
- Industrieanlagen
- Metallschmelzbetriebe

Literaturverzeichnis/Literature

- [1] Geschichte der deutschen Kalkindustrie. Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie 1992.
- [2] Nethe, L.-P.: Die Bedeutung von Additiven in thermischen Prozessen. VDI-Seminar, BAT- und preisorientierte Dioxin-/Rauchgasreinigungstechniken für Verbrennungs- und Feuerungsanlagen, 19./20. 9. 2002, München.
- [3] Nethe, L.-P.: Neutralisationmittel für die trockene und quasitrockene Rauchgasreinigung im Vergleich, VDI Bildungswerk 43-59-12 München 2000.
- [4] Mehlmann, M.; Peschen, N.: Kalkprodukte und ihre nutzbaren Eigenschaften für die Abgasreinigung hinter Müllverbrennungsanlagen, BVK , 11 (1989).
- [5] Glinka, U.: Trockensorptionsverfahren – MVA Oberhausen, 2. Symposium Rauchgasreinigung, Deutsche Babcock, Oberhausen 1983.
- [6] Mohrenstecher, H.; Heilmann, G.: Messergebnisse und Erfahrungen mit einer trockenen Rauchgasreinigung hinter Müllverbrennungsanlagen, VDI, Düsseldorf 1983.
- [7] Borgwarth, R. H.; Bruce, K. R.; Blake, J.: EPA Experimental Studies of the Mechanism of Sulphur Capture by Limestone, EPA600/9-85-020b 1985.
- [8] Schmitz, F.; Hennecke, H. P.; Bestek, H.; Roeder, A.: Dry-hydrated lime with large surface area – an effective reagent for the binding of acid exit gas constituents. ZKG INTERNATIONAL 37 (1984), No. 10., pp. 530–533 (in German, english translation in ZKG INTERNATIONAL 12/1984, Edition B).
- [9] Mehlmann, M.: Untersuchung der Effektivität von Kalkprodukten für die trockene Rauchgasreinigung, Dissertation TU Clausthal 5.1.1988.
- [10] Karpf, R.; Dütge, V.: Prozessoptimierung an kalkbasierenden Rauchgasreinigungsverfahren, VDI Wissensforum 435918, München 2006.
- [11] Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938), p. 309.
- [12] Rheinkalk Informationen, Sonderdruck aus Euroheat & Power.
- [13] Staley, H. R.: Micrometrics of lime, 28th Annual Convention of NLA 1946.
- [14] Nethe, L.-P.: Der Einsatz von Sorbentien im gesamten System von Abgasreinigungsanlagen. Tagung Trockene Abgasreinigung, Haus der Technik, November 2007.
- [15] Schiele, E.; Berens, L.: Kalk – Herstellung, Eigenschaften, Verwendung, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1972.
- [16] Zander, H. von: Kornform und Korngröße trocken und nass gelöschter Kalkhydrate, ZKG INTERNATIONAL 11 (1958), No. 2, pp. 41–45.
- [17] Ohnemüller, W.: 10. Tagung des BVK. Köln 1972
- [18] Produktinformationen ZKW Otterbein.
- [19] Nethe, L.-P.; Schmitz, S.: Aktivkohle, Zeolithe und Mischadsorbentien in der Rauchgasreinigung, VDI Bildungswerk 43-59-13 München 2001.