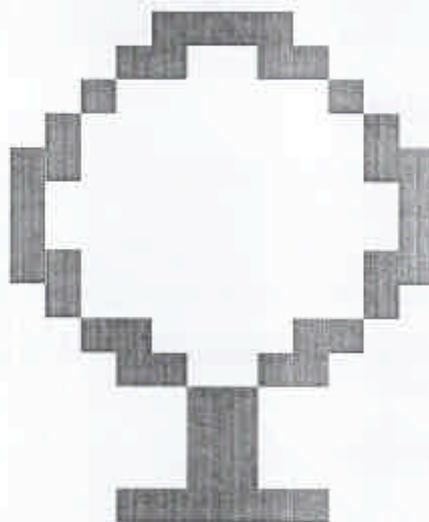


VDI Wissensforum

Stoffliche und energetische Verwertung von Shredderrückständen

Seminar 439101
20. und 21. November 2003
Düsseldorf / VDI-Haus

- Altfahrzeuge
- Weiße und braune Ware
- Elektronikschrott
- Aufbereitung und Verwertung
- Ersatzbrennstoffe



**VDI Wissensforum
Stoffliche und energetische Verwertung von
Shredderrückständen
Seminar 439 101
Dortmund 20.-21.11.2003**

Energie- und Rohstoffgewinnung aus Shredderleichtfraktionen mit dem THERMOSELECT-Hochtemperatur-Recyclingverfahren

U. Drost, F. Eisenlohr, B. Hüvel, B. Kaiser, W. Kaiser, S. Kutzmutz, R. Stahlberg

Neue Verfahren sollten sich in Übereinstimmung mit den Zielen der Richtlinien der Europäischen Gemeinschaft zum Schutz der menschlichen Gesundheit sowie der Umwelt gegen nachteilige Auswirkungen der Sammlung, Beförderung und Lagerung von Abfällen befinden. In erster Linie wird die Verhütung oder Verringerung der Erzeugung von Abfällen und ihrer Gefährlichkeit gefordert. In zweiter Linie steht die Verwertung der Abfälle im Wege der Rückführung, der Wiederverwendung, des Wiedereinsatzes oder anderer Verwertungswege im Hinblick auf die Gewinnung von sekundären Rohstoffen im Vordergrund – oder davon abgegrenzt, die Nutzung von Abfällen zur Gewinnung von Energie.

Mit den bisherigen, konventionellen Verfahren sind die o.g. hohen Anforderungen nicht oder nur teilweise zu erreichen. Mit der Vielfalt von Stoffen in Abfällen, der extrem unterschiedlichen Verteilung einzelner Bestandteile in diversen Abfallarten und den nicht übersehbaren Wechselwirkungsvorgängen bei einer thermischen Abfallbehandlung werden die Anforderungen an Verfahren mit nachhaltigen, umweltentlastenden Wirkungen immer höher. Das trifft u.a. auch zu, wenn übliche Haus- bzw. hausmüllähnliche Gewerbeabfälle oder Sperrmüll mit Shredderleichtfraktionen (SLF) gemeinsam behandelt werden sollen. Veränderte Heizwerte und höhere Schadstoffgehalte haben die Systemgrenzen bisheriger thermischer Verfahren schnell erkennen lassen.

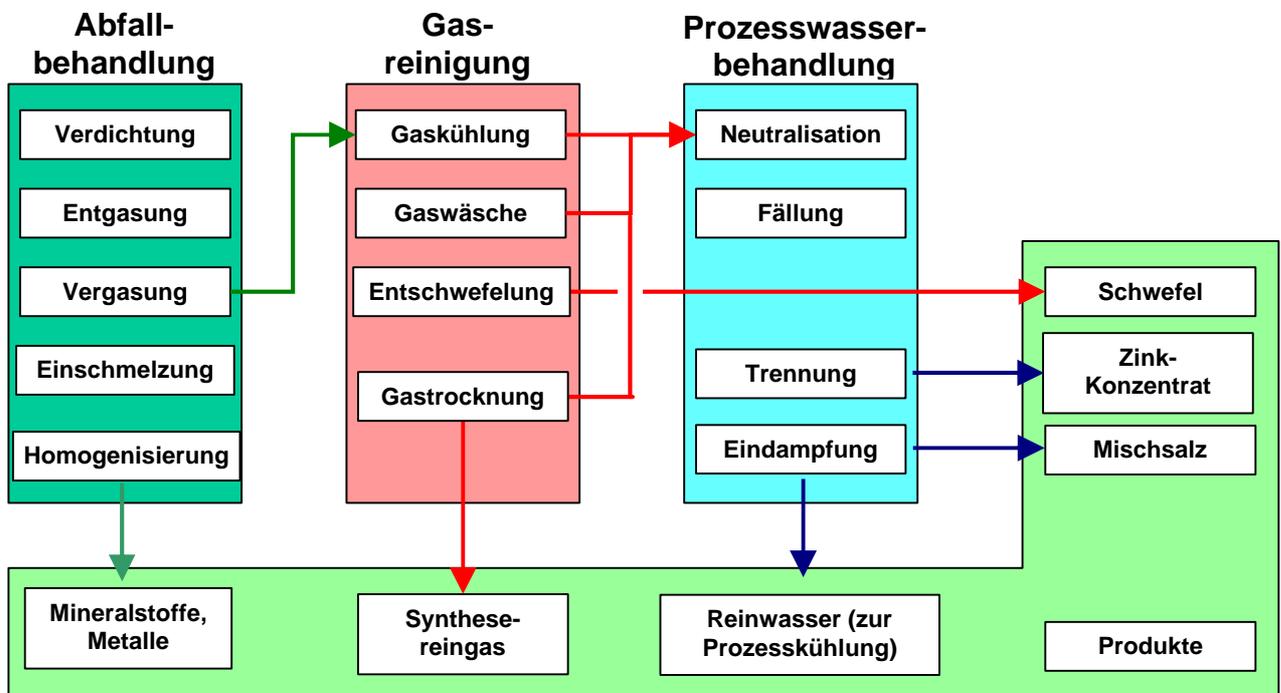


Abbildung 1: Unterbrechungslose Abfallverwertung zu industriell nutzbaren Produkten

Das THERMOSELECT-Hochtemperatur-Recycling dient gemäss o.g. Zielen ausschliesslich der Rohstoff- und Energiegewinnung (Abbildung 1). Durch eine unterbrechungslose Behandlung von Abfällen nahezu beliebiger Zusammensetzung und Schadstoffverteilung in einem Hochtemperaturvergasungs- und Einschmelzverfahren entstehen:

- Synthesegas als stofflich und energetisch nutzbarer Sekundärrohstoff für die Chemie- und Energiewirtschaft
- Mineralstoffe als Rohstoffe für die Bauwirtschaft
- Reinwasser zur unmittelbaren, industriellen Wiederverwendung
- Metalle, Schwefel-, Zink- und Mischsalzkonzentrate für chemische und metallurgische Anwendungen.

Die entscheidenden Merkmale für eine vollständige Abfallverwertung sind durch die thermodynamischen und kinetischen Reaktionsbedingungen gegeben. Bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 1'100 °C werden in der wasserdampfreichen Gasphase durch die dosierte Zugabe von

Sauerstoff auch kompliziert zusammengesetzte vergasungsfähige Shredderleichtfraktionen vollständig in Synthesegasbestandteile transformiert. Dabei entstehen im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenmonoxid als energiereiche Bestandteile sowie Kohlendioxid und Wasserdampf mit anorganischen Verunreinigungen als Begleitstoffe. Beispielhafte Reaktionen sind:



Wesentlich bei der Bildung der kleinstmöglichen Moleküle ist die Stabilisierung der Reaktionstemperaturen durch die gezielte Dosierung von Sauerstoff. Dadurch sind in den örtlich begrenzten Bereichen mit sehr hoher Energiedichte Bedingungen gegeben, die einen ausreichend schnellen stofflichen Austausch ermöglichen. Stofftransformationen dieser Art sind beim Einsatz von Luft nicht erreichbar.

Die festen, im wesentlichen anorganischen Shredderbestandteile werden im unteren Reaktionsbereich bei Temperaturen von 1'200 – 2'000 °C parallel zur Gasbildung direkt eingeschmolzen. Durch Zugabe von Sauerstoff und Erdgas erfolgt eine Stabilisierung der Schmelzen. Der Ablauf der heterogenen Schmelz- und Verdampfungsgleichgewichte sowie Redox-Reaktionen führt zu einer Homogenisierung bzw. Läuterung der Schmelzen. Dabei trennen sich die gebildeten Mineralstoffphasen von der Metallschmelze. Die Verteilung der Elemente entspricht den Vorgängen in der Metall- und Glasschmelzindustrie und ist im wesentlichen nur abhängig von den in Shredderleichtfraktionen vorkommenden Bestandteilen und dem Sauerstoffpartialdruck. Hauptbestandteile der bei ca. 1'600 °C stabilisierten Mineralstoffe sind Si, Al, Fe, Erdalkali- und Alkalimetalle mit fest eingebundenen Schwermetallbegleitern (z.B. Mn, Cu, Cr, Zn etc.). Bei Begrenzung der Eisenoxidation und damit der Aufnahme der oxidischen Phasen in die Mineralstoffe entstehen grössere Mengen eisenreicher Legierungen mit den typischen Begleitern Kupfer, Chrom, Nickel, Phosphor usw.

Abbildung 2 zeigt die gekoppelten Einrichtungen für das THERMOSELECT-Hochtemperatur-Recycling zu den genannten Sekundärrohstoffen mit den vier wesentlichen Merkmalen:

- Abfallpresse und Entgasungskanal einerseits zum Abschluss gegenüber dem Abfallbunker und andererseits zur Konditionierung und Einbringung der Abfälle in die Hochtemperaturzone
- Hochtemperaturreaktor zur Synthesegaserzeugung und Einschmelzung mit Homogenisierungsreaktor zur Läuterung der Schmelzen
- Schockkühlung – Quenchwäscher – Kombination zur Vermeidung von „denovo“-Synthesen und Abreicherung saurer Bestandteile sowie von Schwermetallen aus dem Synthesegas
- Schnellabkühlungseinrichtung für die Schmelzen und Austragssystem für die Granulatmenge (Mineralstoffe, Metalle) mit gesichertem Gasabschluss gegenüber der Umgebung.

Die anschließende Synthesegasreinigung mit der Entschwefelung und Gastrocknung, die Prozesswasserreinigung mit Zinkhydroxidkonzentratgewinnung und Mischsalzaustrag nach Eindampfung (vgl. Abbildung 1) sind anderenorts beschrieben und werden ebenso wie die Synthesegas- und Mineralstoffnutzung hier nicht dargestellt [1, 2, 14].

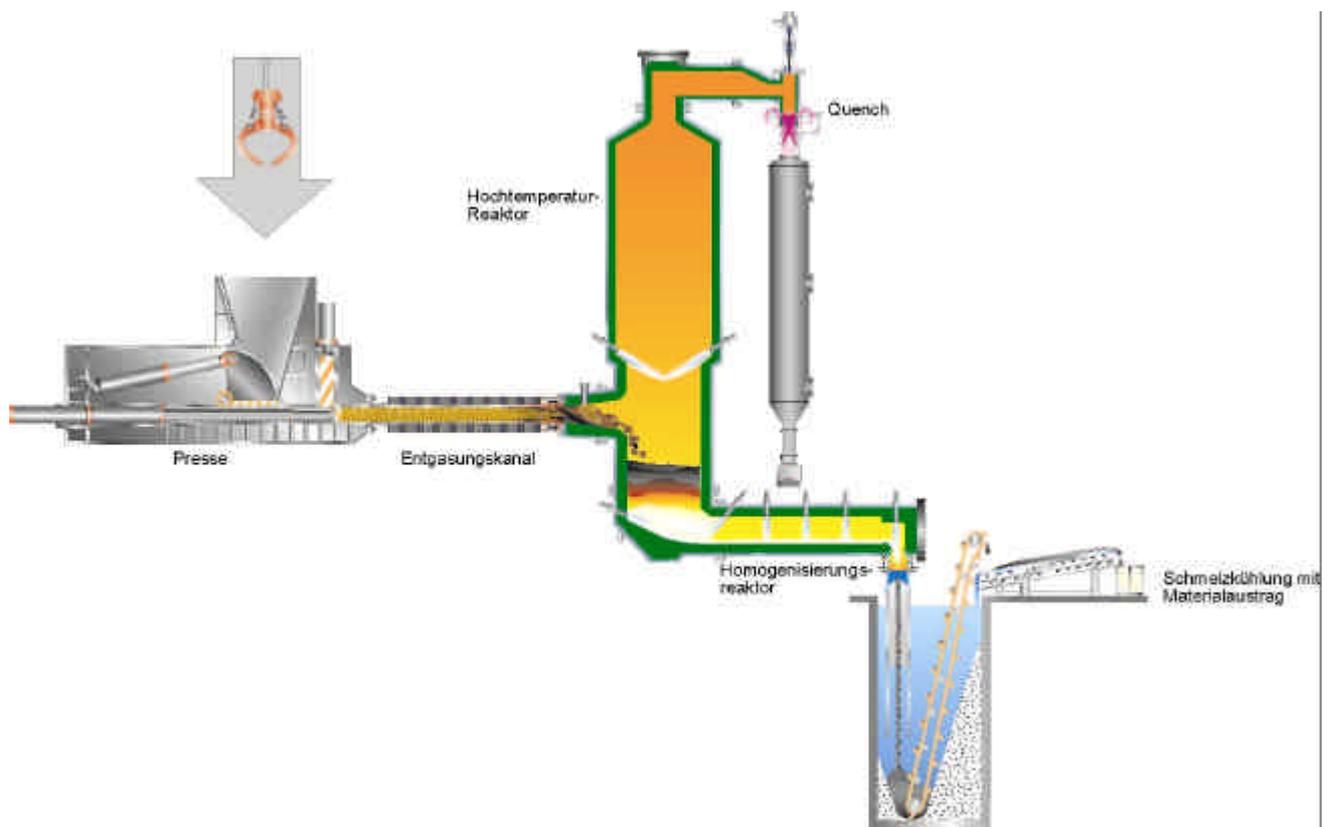


Abbildung 2: THERMOSELECT-System zur komplexen Stofftransformation

Nachweis der Eignung des THERMOSELECT-Verfahrens für die Verwertung von SLF

Bei der Altautoverwertung werden die Altautos nach einer Vorbehandlung (Entnahme der Betriebsflüssigkeiten, Demontage von Reifen, Batterien und Ersatzteilen) geshreddert. Nach dem Shreddern werden die metallischen von den nichtmetallischen Anteilen getrennt. Während die Eisen-Metalle an Stahlwerke und die Nicht-Eisenmetalle an Metallaufbereitungsbetriebe abgegeben werden, verursachen die im wesentlichen nichtmetallischen Anteile, die als Shredderleichtfraktion (SLF) bezeichnet werden, bei der Entsorgung Probleme. Diese entstehen dadurch, weil die Shredderleichtfraktion ein äußerst heterogenes Gemisch diverser Verbundwerkstoffe aus Kunststoffen, Elastomeren, Textilien, Glas, Keramik, Holz, Eisen- und Nicht-Eisenmetallen ist. SLF lässt sich bisher nicht wirtschaftlich trennen und/oder verwerten bzw. beseitigen. Grundsätzliche Bedenken der Behandlung der Shredderleichtfraktion in konventionellen Müllverbrennungsanlagen hat das Ökoinstitut e.V. beispielsweise in einer Stellungnahme zur energetischen Verwertung für die Anlage in Lahnthal-Grossfelden dargelegt [3]. Aus den bekannten Gründen wird die Shredderleichtfraktion zur Zeit noch überwiegend deponiert. Mit Inkrafttreten der TASI in 2005 ist eine Deponierung der Shredderleichtfraktion nicht mehr zulässig. Es gibt einzelne Ansätze, die Shredderleichtfraktion weiter aufzubereiten und die heizwertreiche Fraktion als Substitut für fossile Brennstoffe, z.B. im Hochofen oder Zementdrehrohrofen, einzusetzen. Aufgrund der Zusammensetzung der SLF (z.B. Chlorgehalt) können in vielen Anlagen nur geringe Anteile der Brennstoffe (ca. 5 – 10 %) durch SLF ersetzt werden [vgl. 12]. Eine Umrüstung herkömmlicher Anlagen (z.B. Einsatz korrosionsbeständiger Materialien, Integration weiterer Reinigungsschritte) ist nicht wirtschaftlich.

Das THERMOSELECT-Verfahren ermöglicht dagegen eine umweltfreundliche Beseitigung der Shredderleichtfraktion ohne zusätzliche Aufbereitung. Um dies nachzuweisen, wurde in der Zeit vom 26.11.02 bis 29.11.02 ein Betriebsversuch mit einer SLF-Hausmüll-Mischung (bis ca. 45 Gew.-% SLF) in der THERMOSELECT-Anlage in Karlsruhe durchgeführt.

Der Versuchsbetrieb mit Shredderleichtfraktion an der im Entsorgungsbetrieb befindlichen THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe erfolgte auf Grundlage der Zulassung des Regierungspräsidiums Karlsruhe vom 15.10.2002 Aktenzeichen 55-8823.12/8.1. Es wurde beabsichtigt, pro Linie eine maximale Menge der SLF-Hausmüll-Mischungen von ca. 7 Mg/h einzusetzen, um bei erwarteten höheren Heizwerten den resultierenden Synthesegasvolumenstrom jederzeit unterhalb der für den Normalbetrieb möglichen maximalen Werte begrenzen zu können.

Ziel des Betriebsversuches war es, zu zeigen, dass die Behandlung von Shredderleichtfraktion in der Thermoselect-Anlage bei einem Anteil von ca.45 Gew.-% unter Einhaltung aller Emissionsgrenzwerte und unter Beibehaltung der Eigenschaften des Mischgranulates (z.B. Eluatbeständigkeit) unter großtechnischen Betriebsbedingungen möglich ist. Deshalb wurden die Ergebnisse auch mit den Daten aus dem normalen Entsorgungsbetrieb (Jahreswerte Karlsruhe 2002) verglichen.

Versuchsdurchführung

Für den Betriebsversuch wurde Shredderleichtfraktion (SLF) der Firma SWH Shredderwerk Herbertingen GmbH eingesetzt. Bei der Aufarbeitung von Altautos werden nach der Demontage einzelner Teile wie z.B. Batterien und dem Ablassen von Motorölen und Treibstoff die Autowracks mit einer Shredderanlage zerkleinert. Diese zerkleinerte Fraktion wird mittels Eisen-Nichteisen-Metallabscheidern und Windsichten in eine metallische und nicht metallische Fraktionen getrennt. Die aus der Windsichtung anfallenden nicht metallischen Reststoffe werden als Shredderleichtfraktion bezeichnet. Die Shredderleichtfraktion besteht im wesentlichen aus

- Kunststoffen (z.B. Polyvinylchlorid (PVC), Polyurethan (PU), Polystyrol (PS), Polyethylen (PE) etc.),
- Elastomeren (Gummi),
- Textilien,
- Holz,
- Glas,
- mineralischen Anteilen (Sand, Schmutz, Rost),
- Eisen-, und NE-Metallen.

Aufgrund der Vielzahl der Autotypen und der unterschiedlichen Ausstattung schwankt die Zusammensetzung der Shredderleichtfraktion. Für den Betriebsversuch wurde eine Mischung aus ca. 45 Gew.-% Shredderleichtfraktion und ca. 55 Gew.-% Hausmüll hergestellt. Von dieser wurden insgesamt 1'020 Tonnen durchgesetzt. In Tabelle 1 wird die Zusammensetzung der beim Betriebsversuch eingesetzten Shredderleichtfraktion mit nach Literatur üblichen Zusammensetzungen für Shredderleichtfraktion und Hausmüll gegenübergestellt. Die Zinkkonzentration lag ca. 5-fach über dem für SLF und Hausmüll erwarteten Wert. Die Konzentrationen für Fluor, Zinn und Cadmium waren unterhalb der nach Literatur für SLF zu erwartenden Werte.

Die über ein separates Schub-Bett in den Bunker eingebrachten, gewogenen SLF-Mengen wurden mit dem Hauptkran innerhalb eines freigehaltenen Bunkerbereiches mit gewogenen Hausmüllmengen gemischt und anschliessend den Beschickungsbunkern zugeführt. Während der Versuchsphase wurden zwei thermische Linien mit vergleichbaren Durchsatzmengen betrieben.

Unmittelbar am Anfang der Betriebsperiode wurde festgestellt, dass beim vorgesehenen Durchsatz von ca. 7 Mg/h und Linie der Zuwachs des Synthesegasvolumenstromes unter den Erwartungen blieb. Infolge der festgestellten geringeren Heizwerte der eingesetzten SLF-Hausmüll-Mischungen konnte der Durchsatz auf ca. 8 Mg/h und Linie erhöht werden, ohne dass signifikante Erhöhungen des Synthesegasvolumenstromes oder Beeinträchtigungen des Schmelzprozesses gegenüber dem Normalbetrieb eintraten. Eine weitere Erhöhung war auf Grund der Auflagen aus der Versuchsgenehmigung nicht möglich.

Tabelle 1 : Vergleich der Zusammensetzung von Shredderleichtfraktion (SLF) mit Hausmüll [2 - 12]

Parameter		Hausmüll Literatur	SLF-Literatur	SLF-Herbertingen Deklarationsanalysen Betriebsversuch 12/2002						
				Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	min	mittel	max
Heizwert H _u "rohe Probe"	kJ/kg	7.000 - 10.000	14.000 - 20.000	16.940	10.280	11.350	14.920	10.280	13.373	16.940
Glührückstand 550°C	Gew.-%	20 - 35	30 - 75	79,3	79,6	79,6	78,8	78,8	79,3	79,6
Wasser	Gew.-%	25 - 35	1 - 15	11,8	20,5	23,9	16,4	11,8	18,2	23,9
Kohlenwasserstoffe (KW)	mg/kg TS	-	-	10.500						
Eisen	Gew.-% TS	2 - 5	7 - 15	12,0	10,7	26,6	13,36	10,7	15,7	26,6
Chlor	Gew.-% TS	0,1 - 1	0,5 - 3	1,8	1,72	3,18	3,52	1,7	2,6	3,5
Fluor	Gew.-% TS	0,01 - 0,02	0,03 - 0,1	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,015	0,017
Schwefel	Gew.-% TS	0,05 - 0,5	0,1 - 2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
Kupfer	g/kg TS	0,1 - 2	3 - 20	8,4	3,6	25,6	5,3	3,6	10,7	25,6
Zink	g/kg TS	0,4 - 4	0,1 - 2	14,0	9,9	13,5	15,0	9,9	13,1	15,0
Chrom gesamt	g/kg TS	0,2 - 2	0,5 - 3	0,6	0,3	0,5	0,4	0,3	0,4	0,6
Zinn	g/kg TS	0,05 - 0,5	0,15 - 0,4	0,03	0,003	0,01	0,05	0,003	0,021	0,045
Barium	g/kg TS	0,1 - 1	1 - 8	0,31	0,202	0,42	0,56	0,20	0,37	0,56
Blei	g/kg TS	0,2 - 2	0,5 - 20	4,4	2,7	2,4	4,7	2,4	3,6	4,7
Antimon	mg/kg TS	o.A.**	2 - 226	94	72	226	512	72	226	512
Arsen	mg/kg TS	1 - 8	20 - 35	11,6	10,0	16,5	13,1	10,0	12,8	16,5
Cadmium	mg/kg TS	3 - 30	30 - 120	21,8	25,1	31,3	37,3	21,8	28,9	37,3
Quecksilber	mg/kg TS	0,3 - 10	1 - 10	2,1	4,1	2,6	1,6	1,6	2,6	4,1
PCB	mg/kg TS	0,2	5 - 14	4,6	6,6	1,5	7,6	1,5	5,1	7,6

* Die Berechnung erfolgte unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Probe und des geschätzten Wasserstoffgehaltes (5,5%) der getrockneten Probe.
** In der Literatur sind keine Angaben zu Antimongehalten im Hausmüll veröffentlicht. Klärschlamm enthält ca. 2 - 10 mg/kg.

Zum Nachweis, dass auch beim Einsatz von Shredderleichtfraktion für die Nebenprodukte keine die Verwertung bzw. Entsorgung beeinträchtigende Veränderungen entstehen, wurden während des Versuches umfangreiche Proben genommen. Die Probenahme erfolgte aus dem laufenden Nebenproduktstrom möglichst nah an der Quelle. In den folgenden Abbildungen sind die Probennahmestellen für die einzelnen Nebenprodukte dokumentiert.

Mischgranulat:

Das Mischgranulat wird mit einem Becherwerk aus dem Granulatbecken auf eine Schwingrinne gefördert. Diese Schwingrinne fördert das Mischgranulat in den Granulat-Bunker. Die Probenahme für das Mischgranulat erfolgte direkt von der Schwingförderrinne.



Abbildung 3: Probenahme Mischgranulat

Zinkkonzentrat:

Das Zinkkonzentrat wird nach der Hydroxidfällung mit einer Dekanter-Zentrifuge abgetrennt und in einen Kleincontainer ausgeschleust. Die Probenahme erfolgte an der Ausschleusestelle am Eintritt in den Container.



Abbildung 4: Probenahme Zinkkonzentrat

Mischsalz:

Nach der Eindampfanlage wird das Mischsalz über eine Siebzentrifuge abgeschieden. Die Probenahme erfolgte an der Austragschnecke der Siebzentrifuge.



Abbildung 5: Probenahme Mischsalz

Trockensorptionsrückstand:

Die Trockensorptionsanlage, die mit einer konstanten Mischung aus Natriumbicarbonat und Herdofenkoks betrieben wird, dient der Feinreinigung der Rauchgase nach Kessel. Die Probenahme für den Rückstand erfolgte nach der Austragsschleuse am Eintritt in den Big Bag.



Abbildung 6: Probenahme Trockensorptionsrückstand

Schwefel:

Der anfallende Schwefel wird mit einer Dekanter-Zentrifuge abgetrennt und in einen ASP-Container ausgeschleust. Die Probenahme erfolgte an der Ausschleusestelle am Eintritt in den Container.



Abbildung 7: Probenahme Schwefel

Ergebnisse

Bei der Durchführung des Betriebsversuches sind weder beim Handling der SLF im Bunker noch beim Durchsatz der SLF-Hausmüll-Mischung Probleme aufgetreten. Sowohl die Schubbetten, der Bunkerhauptkran als auch die Beschickungskräne konnten die SLF-Hausmüll-Mischung ohne Beeinträchtigungen aufnehmen und ohne Transportverluste befördern. Es haben sich auch im Bereich des HTR keine relevanten Veränderungen ergeben. Die Synthesegastemperatur im Abgang des HTR, der Druck im HTR und auch die Synthesegasvolumenstromschwankungen sind während des Versuches im Vergleich zum Betrieb mit reinem Hausmüll erwartungsgemäß unverändert geblieben. Auch in den übrigen Verfahrensstufen wie der Synthesegasreinigung, der Synthesegasnutzung und der Prozesswasserreinigung wurden keine signifikanten Änderungen der Betriebsdaten festgestellt. Aus der Tabelle 2 sind die wesentlichen Betriebsdaten zu entnehmen.

Tabelle 2: Auswertung durchschnittliche Synthesegasmenge pro kg Abfall bzw. SLF-Mischung (Auswertung erfolgte auf Basis der archivierten Minutenwerte)

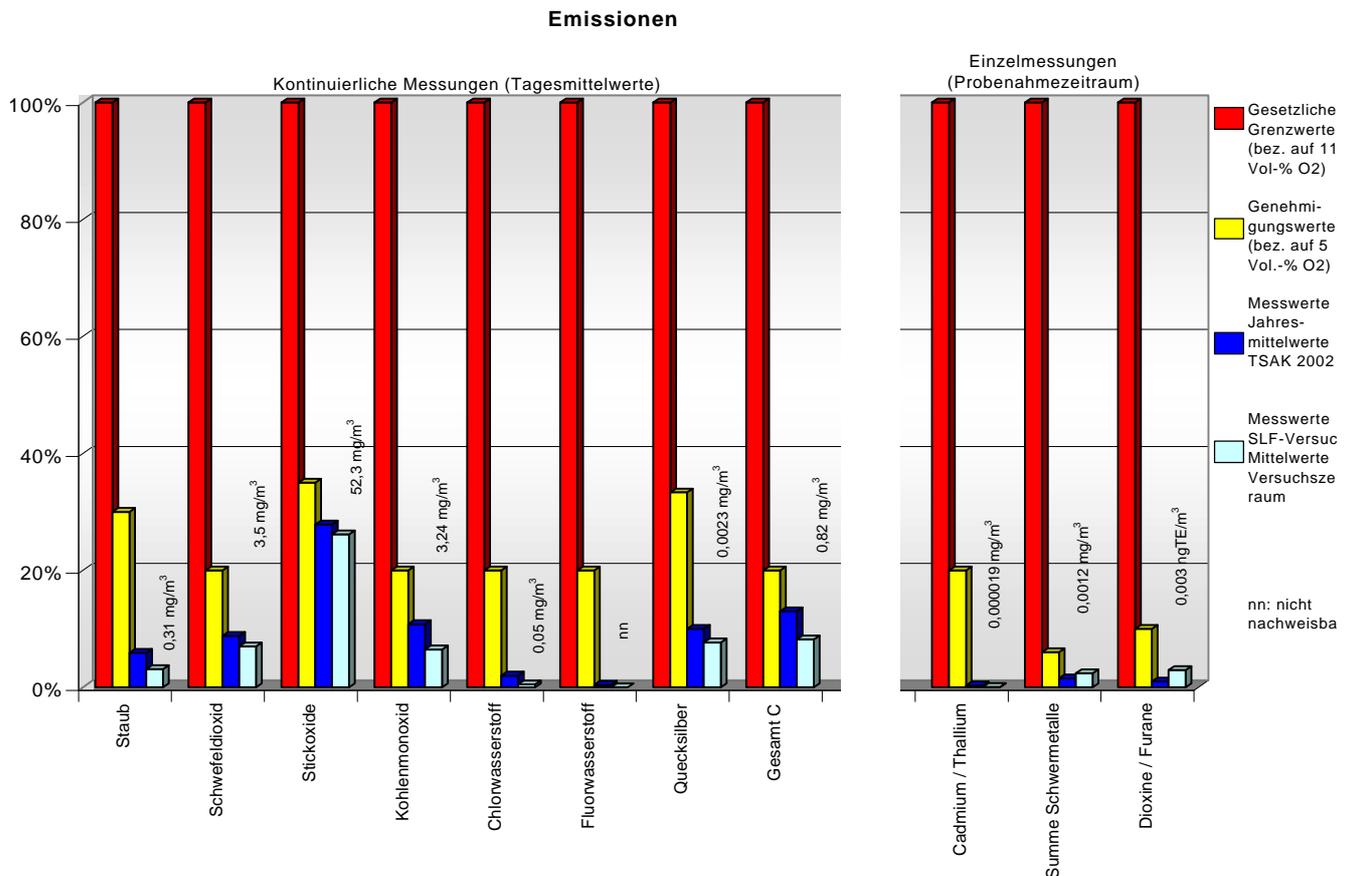
Parameter	Dimension	Vorperiode 26.11.02 / 12:00- 21:00	Versuch 26.11.02 / 21:00 – 29.11.02 / 15:30
Linien in Betrieb	-	3	2
Einsatzmaterial	-	Hausmüll	Hausmüll / SLF
Verhältnis	%	100%	62-55% / 38-45%
Mülldurchsatz, gesamt	Mg/h	25,9	15,7
Mülldurchsatz, pro Linie	Mg/h	8,64	7,85
Volumenstrom Syngas, gesamt	m ³ /h	22.862	14.467
Volumenstrom Syngas, pro Linie	m ³ /h	7.621	7.234
Volumenstrom Syngas, spez.	m ³ /kg Müll	0,88	0,92
Heizwert Synthesegas	MJ/m ³	6,84	6,91
Abfallheizwert (berechnet)	MJ/Mg Müll	ca. 8.100	ca. 8.800

Der in der Tabelle 2 angegebene Abfallheizwert wurde auf Basis einer thermodynamischen Gesamtbilanz - kombiniert mit einer Elementbilanz - errechnet. Alle Input- und Kreislaufströme (z.B. C-Schlammrückführung) sowie die grössere Mischgranulatmenge und das dadurch zusätzlich verdampfte Wasser bei der Schmelzabkühlung wurden dabei berücksichtigt. In der SLF-Hausmüll-Mischung sind nur sehr geringe Anteile von Sperrmüll und von DSD-Sortierresten enthalten. Deshalb lag der Heizwert des für die Herstellung der Versuchsmischung eingesetzten Hausmülls unterhalb des für die Vorperiode berechneten Heizwertes von ca. 8100 MJ/Mg. Unter der Annahme, dass üblicherweise ca. 10 Gew.-% Sperrmüll und DSD-Sortierreste im eingesetzten Müll mit Heizwerten um 18.000 MJ/Mg vorkommen, ergibt sich für den Hausmüll, der zum Herstellen der Mischung verwendet wurde, ein Heizwert von nur ca. 7.000 MJ/Mg. Ausgehend von dem aus den 4 Proben im Durchschnitt ermittelten SLF Heizwert von 13.375 MJ/Mg hätte sich für die Mischung 45 Gew.-% SLF/55 Gew.-% Hausmüll ein Heizwert von 9.850 MJ/t ergeben. Diesem Ergebnis widersprechen sowohl die Resultate aus der Bilanzierung als auch der ermittelte Synthesegasheizwert von nur 6,91 MJ/m³. Daraus folgt, dass SLF-Anteile mit geringem Heizwert den mittleren Wert der Mischung vorrangig bestimmen.

Emissionen

Zum Nachweis, dass auch beim Einsatz von Shredderleichtfraktion alle Emissionsgrenzwerte sicher eingehalten werden, wurden während des Versuches im Rauchgas neben den kontinuierlich bestimmten Emissionswerten zusätzlich auch die Konzentrationen für die Summe Schwermetalle und Dioxine nach 30 h und nach 58 h Versuchszeit ermittelt. Wie der Grafik 1 zu entnehmen ist, verändern sich die Emissionen auch während des Einsatzes von SLF nicht, so dass erwartungsgemäß alle Emissionsgrenzwerte sicher eingehalten werden. Die Emissionen lagen deutlich unterhalb der genehmigten Grenzwerte in der gleichen Größenordnung bzw. etwas unterhalb der Mittelwerte aus dem Betriebsjahr 2002.

Die guten Ergebnisse bei den Emissionsmessungen bestätigen, dass das THERMOSELECT-Verfahren als „robustes“ System geeignet ist, auch Abfälle mit deutlich erhöhten Schwermetallgehalten zu verarbeiten, ohne dass signifikante Auswirkungen auf die ohnehin sehr geringen Emissionsgrenzwerte auftreten. Das entspricht den Erwartungen und bisherigen Erfahrungen, dass bezüglich der relevanten verfahrenstechnischen Einflussgrößen das Gesamtsystem ein selbststabilisierendes Verhalten besitzt.



Grafik 1: Vergleich der Emissionen während des SLF-Versuches mit den genehmigten Emissionen und den Mittelwerten aus 2002

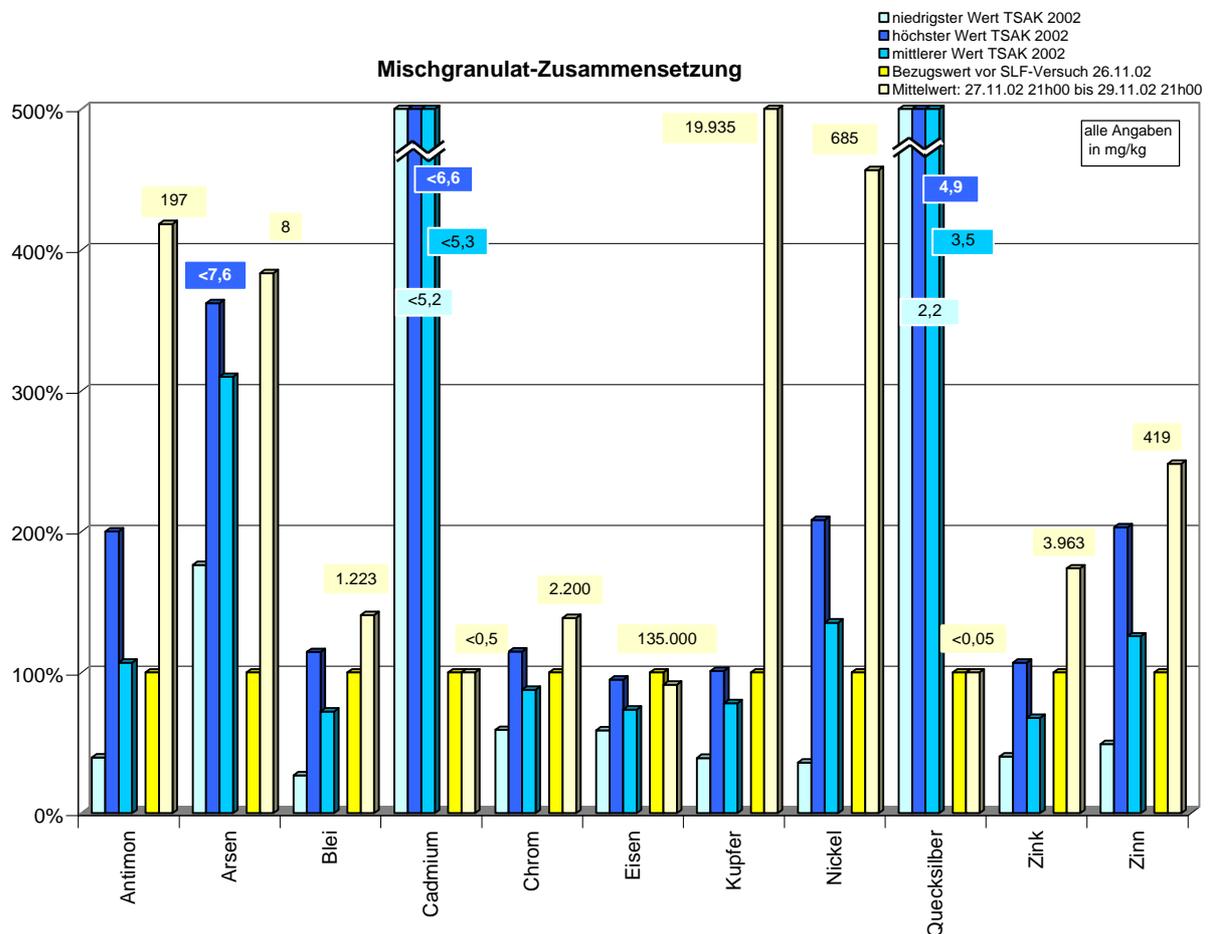
Eigenschaften des Mischgranulates

Die Menge der Aschenbildner (Wert des Glührückstands bei 550°C) in der SLF ist verglichen mit Hausmüll ca. doppelt so hoch. Obwohl sich daraus der hochschmelzende anorganische Anteil der SLF nicht quantitativ ableiten lässt, sind hohe „Aschemengen“ ein Hinweis darauf, dass auch die hochschmelzenden anorganischen Bestandteile in der SLF höher liegen als im Hausmüll. Die Erwartung, dass sich beim Versuch mehr Granulat pro Tonne eingesetzter SLF-Hausmüll-Mischung bilden muss, hat sich bestätigt. Im Jahresdurchschnitt 2002 sind in der THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe 224 kg Granulat pro t Abfall angefallen [2]. Beim Betriebsversuch mit SLF-Hausmüll-Mischung sind vergleichsweise 258 kg/t Mischgranulat entstanden. Die Menge hat sich gegenüber dem Jahresdurchschnitt um ca. 15 % erhöht. Aus der Gesamtmenge wurden mit dem Metallabscheider ca. 9,44 t Metall abgetrennt (= ca. 3 Gew.-%). Der Metallanteil im Granulat war aufgrund der Einstellungsbedingungen für die O₂-Lanzen im Homogenisierungsreaktor sowohl vor als auch nach dem Betriebsversuch niedrig. Unter derartigen Bedingungen wird der Eisenanteil weitgehend oxidiert und in das Mineralstoffgranulat eingebaut.

Von den Proben des Mischgranulates – vor Beginn des Versuchs, nach 36 h Versuchszeit und am Ende des Versuches – wurden zusätzlich zu den chemischen Untersuchungen Siebanalysen durchgeführt. Die Hauptfraktion mit ca. 70 % weist bei allen drei Proben eine Korngröße von 1-5 mm auf. Der Anteil des Mischgranulates mit einer Korngröße von 0,5-1 mm liegt je nach Probe bei 7,5 – 17,8 %. Körner mit einem Durchmesser von > 5 mm sind in dem Mischgranulat je nach Probe mit 7,7 – 21,4 % enthalten. Die Verwertung von SLF hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Korngrößenverteilung des Mischgranulates. Auch dieses Ergebnis entspricht vollständig den Erwartungen [13], da infolge der sich einstellenden Homogenität der Schmelzen und des bewährten Abschreckens der flüssigen Schmelzstrahlen gut reproduzierbare Erstarrungsbedingungen gegeben sind.

In der Grafik 2 sind die Mittelwerte für die verschiedenen Komponenten während des Versuches im Vergleich zur Konzentration bei Versuchsbeginn und mit den Werten aus dem Jahr 2002 beim Normalbetrieb der Anlage dargestellt (Messungen THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe – TSAK – 2002). Der jeweilige während des Versuches gemessene Mittelwert einer Komponente wurde auf den Wert bei Versuchsbeginn (100%-Wert) normiert. Damit können die verschiedenen Komponenten mit Konzentrationen unterschiedlicher Größenordnung innerhalb einer Grafik im Zusammenhang bewertet werden. Zusätzlich sind für den Mittelwert während des Versuches die Absolutwerte in mg/kg angegeben.

Die erhaltenen Resultate entsprechen den langjährigen Erfahrungen beim Einsatz unterschiedlicher Müllfraktionen sowohl an der Anlage in Fondotoce (Hausmüll, Gewerbeabfälle, Elektronikschrott, Shredder- und Klärschlammreste) als auch an der Anlage in Chiba (Japan) beim Durchsatz von Haus- und Industrieabfällen einschliesslich Shredder-Resten.



Grafik 2: Mischgranulat Zusammensetzung

Die in einer ausführlichen Ergebnissammlung dargestellten Zusammensetzungsbereiche [2] stimmen mit den Ergebnissen beim Durchsatz von SLF-Hausmüll-Mischungen sehr gut überein.

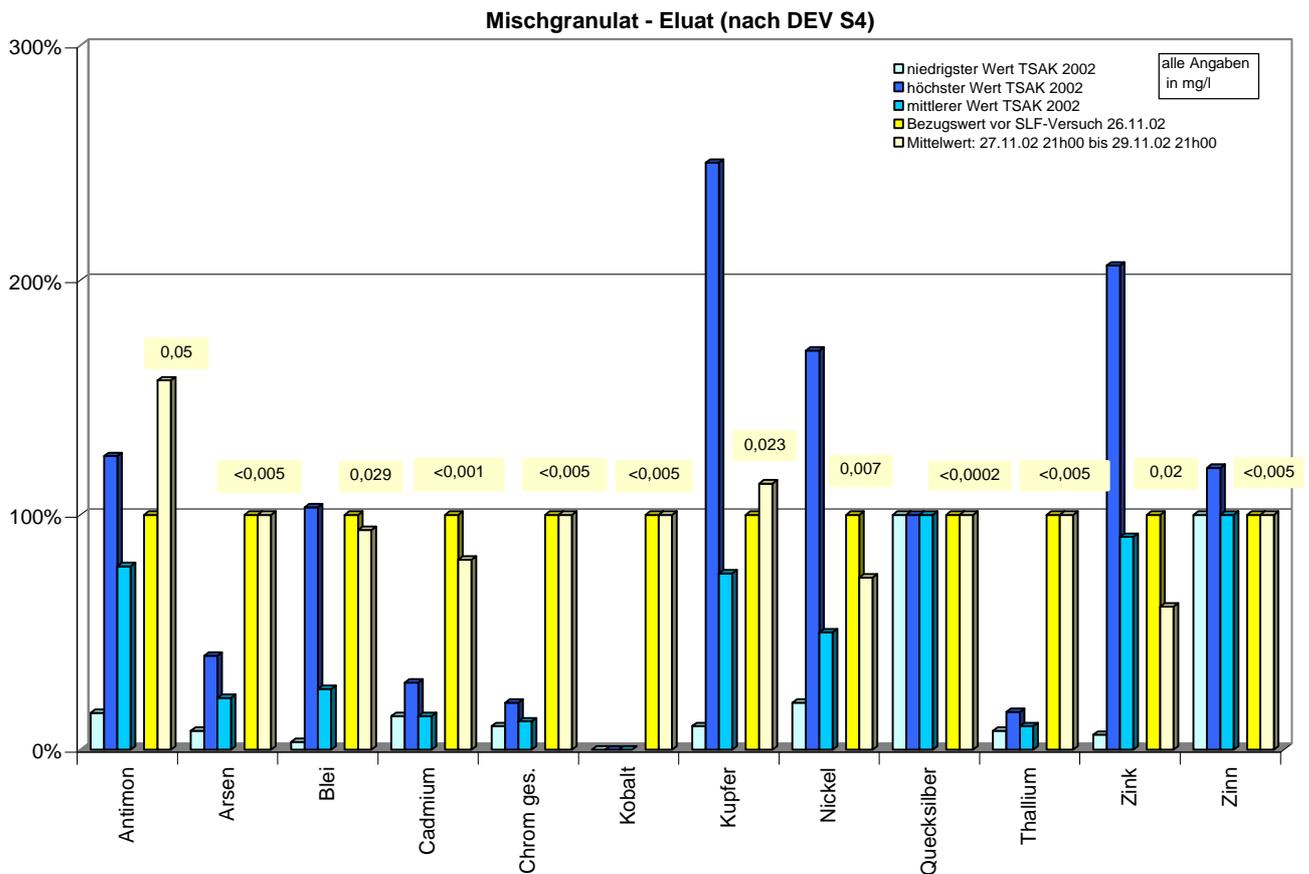
In der Grafik 2 ist zu erkennen, dass sich im Vergleich zum Versuchsbeginn die Konzentrationen aller Komponenten bis auf Eisen erhöht haben. Der Eisenanteil (135 g/kg) bleibt weitgehend konstant und führt zu einer Erhöhung der gesamten Granulatmenge. Die Aufnahme größerer Eisenanteile in das Mineralstoffsystem bei einem stärkeren Oxidationspotential ist bereits früher mehrfach beobachtet worden [2].

Die deutlichste Anreicherung ergibt sich für Kupfer (ca. fünffach) sowie Antimon, Arsen und Nickel (ca. 3 bis 4fach).

Allgemein verdeutlicht die Grafik 2 durch den Vergleich zwischen den Jahreswerten (minimale, maximale und gemittelte Werte 2002) und den Versuchswerten, dass die Konzentrationen im Granulat

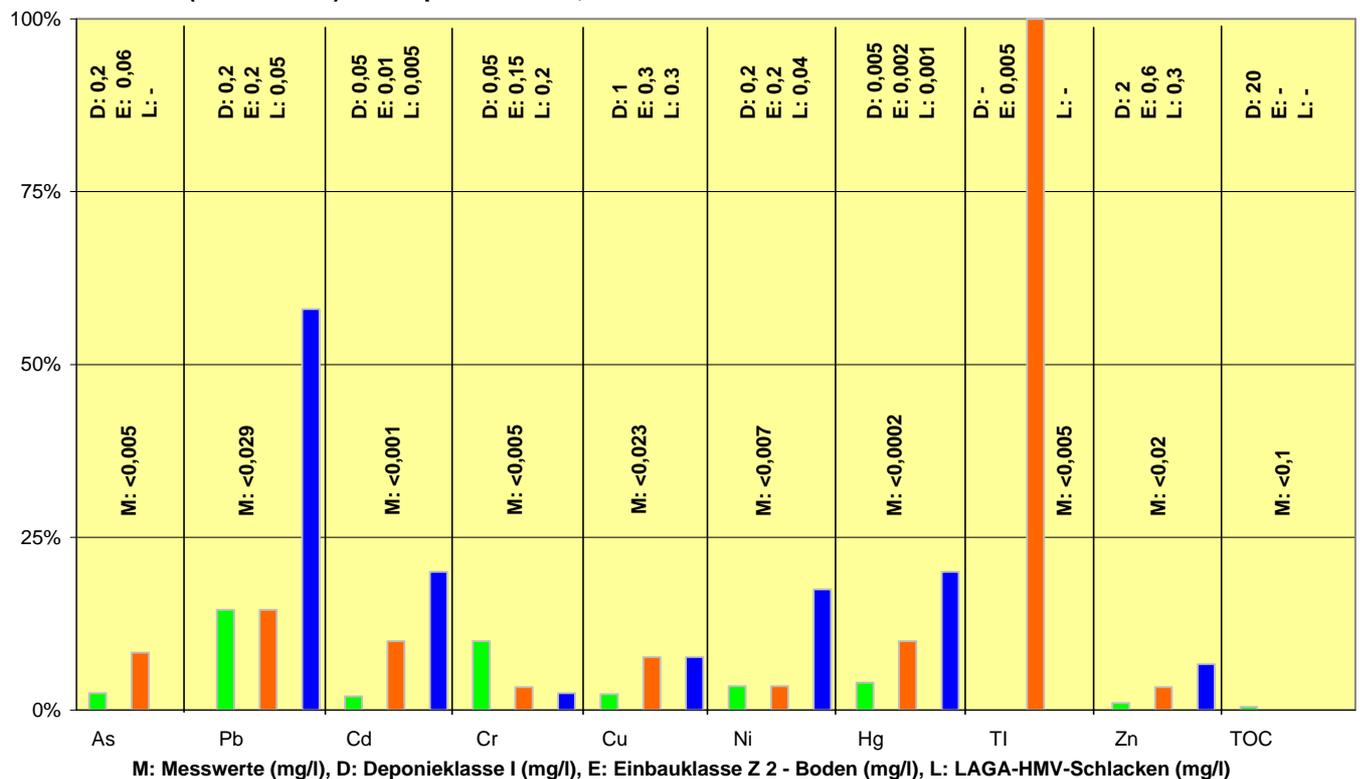
bereits beim Betrieb der Anlage nur mit Haus- und Gewerbemüll deutlich schwanken, ohne dass dadurch die Eigenschaften (Eluatbeständigkeit, extrem geringer Rest-Kohlenstoff) beeinflusst werden.

Die wesentliche Eigenschaft für die Verwendung des Granulates ist die Eluatbeständigkeit. In der Grafik 3 werden die nach der DEV S4-Vorschrift [2] gemessenen mittleren Eluatkonzentrationen der verschiedenen Komponenten im Vergleich dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass – mit Ausnahme von Antimon und Kupfer – die Konzentrationen während des Versuches im Vergleich zum Versuchsbeginn sich nicht erhöht haben. Obwohl sich der Kupfergehalt im Mischgranulat während des Versuches verfünffacht hat, liegt der Eluatwert nur geringfügig oberhalb des Ausgangswertes vor dem Versuch. Die im Eluat im Mittel gemessenen Kupferkonzentrationen liegen mit 0,023 mg/l deutlich unter dem für die Verwertung von Schlacken nach LAGA zulässigen Grenzwert von 0,3 mg/l. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass die erhöhten Konzentrationen in der SLF und damit z.T. auch im Granulat nicht zu proportional erhöhten Eluatkonzentrationen führen und ist ein Beleg dafür, dass die Schwermetalle in den glasartigen Mineralstoffen fest eingebunden sind.



Grafik 3: Mischgranulat – Eluatkonzentrationen nach DEVS4

**Eluierungsparameter Mischgranulat (mg/l) bezogen auf Grenzwerte
(100%-Werte) der Deponieklasse I, der Einbauklasse Z 2 für Boden und für HMV-Schlacken**



Quellen: **Reihe D:** Zuordnungskriterien für Deponien, Ablagerungsverordnung, Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (AbfAbIV) v. 20.2.2001, BGBl. Nr. 10 v. 27.2.2001, S. 305
Reihe E: Zuordnungswerte Eluat für Böden, aus: "LAGA-Merkblatt: Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen - Technische Regeln", Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) Nr. 20, Stand: 6.11.1997
Reihe L: Zuordnungswerte Eluat für HMV-Schlacken, aus: wie Reihe E

Grafik 4: Vergleich mittlere Eluatkonzentration und Grenzwerte für Verwertung mineralischer Stoffe

In der Grafik 4 sind die mittleren Eluatkonzentrationen der einzelnen Komponenten aus dem Versuch im Vergleich zu den für die Verwertung des Mineralstoffgranulates relevanten Grenzwerten aufgetragen¹. Es zeigt sich, dass die

- Grenzwerte der Deponieklasse 1, Reihe D (Ablagerung in Inertstoffdeponien)
- die Zuordnungswerte Z2 für Böden, Reihe E (stoffliche Verwertung von Böden)
- die Zuordnungswerte für Hausmüllverbrennungsschlacken (HMV-Schlacken), Reihe L (stoffliche Verwertung von HMV-Schlacken)

eingehalten werden.

¹ Die Prozentangabe ergibt sich wie folgt:
$$X(\%)_{\text{Komponente}} = \frac{\text{Messwert}_{\text{Komponente}}}{\text{Grenzwerte}_{\text{Komponente}}} * 100\%$$

Bewertung des Einsatzes von SLF

Generelle Vergleiche unterschiedlicher Verfahren zur thermischen Behandlung von Shredderabfällen oder deren Gemenge mit Hausmüll bzw. hausmüllähnlichen Gewebeabfällen sind erschwert. Entweder fehlen verlässliche Informationen zur SLF-Zusammensetzung oder Angaben für ein erweitertes Elementspektrum. Wegen erheblicher Kosten bei der Versuchsdurchführung und der Analyse aller entstehenden Endprodukte beschränkt man offenbar den Untersuchungsumfang auf das durch gesetzliche Vorschriften vorgegebene Parameterspektrum. Beispielsweise fehlen durchaus nützliche Angaben zu solchen Elementen wie z.B. Antimon, Eisen, Nickel, Mangan. Geschlossene Energie- und Stoffbilanzen mit den notwendigen Detailangaben werden nicht offenbart. Es fehlen auch solide Vergleiche und Vorschläge, um verringerte ökologische Belastungen mit den darin enthaltenden Energiebeiträgen bewerten zu können.

THERMOSELECT hat in früheren Arbeiten bereits mit erheblich höherem Aufwand alle Aussagen auf ein erweitertes Datenspektrum gestützt und die Ergebnisse publiziert [2]. Insofern beruhen die Bewertungen und insgesamt getroffenen Aussagen sowohl auf gesicherten experimentellen Ergebnissen aus dem Betrieb mehrerer THERMOSELECT-Anlagen (Fondotoce, Chiba, Karlsruhe) als auch auf wissenschaftlich-technische Erkenntnisse, die in einem Zeitraum von mehr als 10 Jahren gewonnen wurden.

In der Tabelle 3 wird die Zusammensetzung von SLF für einzelne Parameter und Komponenten mit der Zusammensetzung von Haus- und Gewerbemüll mit allgemein zugänglichen Angaben aus der Literatur, vgl. z.B. [10] und [12] verglichen. In der Spalte Bewertung wird dargestellt, welche Veränderungen sich durch die zusätzliche Verwertung der SLF im Versuch ergeben haben.

Nach Abschluss des Betriebsversuches wurden die thermischen Linien abgefahren und eine Inneninspektion durchgeführt. Zum Zeitpunkt des Versuches waren seit dem Wiederanfahren der Anlage nach der Revision (Mitte Oktober) durch jede Linie 7.300 t bis 9.000 t Abfall durchgesetzt worden. Bei der Inneninspektion der HTR hat sich gezeigt, dass im Vergleich zum Betrieb mit Hausmüll keine vermehrte Abzehrung der Ausmauerung und der Kühlelemente festgestellt werden konnte. Die Kühlelemente sind erwartungsgemäß mit einem Schlackepelz überzogen. Ein Sachverständiger gemäß §29a BImSchG hat den Zustand der Ausmauerung im HTR im „Bericht über Inneninspektion an den HTR“ vom 23. März 2003 bewertet. Der Gutachter ist zusammenfassend zu dem folgenden Ergebnis gekommen:

„Nach Art und Ausmaß der Abzehrungen bestehen keine Bedenken gegen die ursprüngliche Reisezeit der Ausmauerung von 12 Monaten“.

Tabelle 3: Zusammensetzung von Haus- und Gewerbemüll und SLF- Bewertung der Auswirkungen (Veränderungen der Mischung sind auf Literaturangaben für Hausmüll bezogen worden).

Parameter/ Komponente	Einheit	Mittelwert SLF Versuch	Vergleichs- faktor	Bewertung / Auswirkung der geänderten Zusammensetzung
Heizwert (H _u)	kJ/kg	13.375	ca. 1,5 bezogen auf rechnerisch ermittelten Heizwert von Hausmüll (ohne Sperr- müll) in Karls- ruhe von 7.000	Die Berechnung des Heizwertes für den in Karlsruhe zum Zeitpunkt des Versuches eingesetzten Hausmüll ergibt ca. 7.000 kJ/kg. Der Heizwert für SLF lag im Mittel bei 13.375 kJ/kg. Die Rückrechnung auf Basis der thermodynamischen Bilanzen zeigt, dass der Heizwert allerdings eher im Bereich des minimal für Shredderleichtfraktion analysierten Werts von 10.280 kJ/kg lag. Der Heizwert der SLF-/ Hausmüll-Mischung beträgt gemäss Rückrechnung ca. 8.800 MJ/Mg.
Glührück- stand 550 °C	Gew.-%	79,3	ca. 2fach	Der Glührückstand der Shredderleichtfraktion lag etwa doppelt so hoch wie es für Hausmüll nach Literatur zu erwarten ist. Durch den erhöhten Anteil hat sich erwartungsgemäß die Mischgranulatmenge pro Tonne Abfall erhöht.
Eisen	Gew.-% TS	15,7	ca. 3fach	Der Metallanteil im Granulat hat sich aufgrund der Bedingungen im HTR nicht erhöht. Der Eisenanteil wurde weitgehend oxidiert und in die Mineralstoffe aufgenommen. Die Eluatbeständigkeit des Mischgranulates ist erhalten geblieben.
Chlor	Gew.-% TS	2,6	ca. 3fach	Infolge der grossen Puffervolumina in der Prozesswasserreinigung führt erst längerandauernder Durchsatz zu einer signifikanten Erhöhung der Mischsalzmenge pro Tonne Abfall.
Schwefel	Gew.-% TS	0,2	vergleichbar	Infolge vergleichbarer Schwefelgehalte und relativ grosser Puffervolumina entstanden keine signifikanten Veränderungen.
Kupfer	g/kg TS	10,7	ca. 5fach	Die Senke für das Kupfer befindet sich im Mischgranulat. Durch die erhöhten anorganischen Anteile hat sich die Mischgranulatmenge erhöht. Im Granulat ist der Kupfergehalt im Vergleich zur Probe bei Versuchsbeginn etwa um den Faktor 5 angestiegen.
Zink	g/kg TS	13,1	ca. 5fach	Die wesentliche Senke für das Zink ist das Zinkkonzentrat. Zusätzlich enthält das Mineralstoffgranulat einen Teil des eingetragenen Zinks. Die Erhöhung des Zinkgehaltes hat zu einer grösseren Menge an Zinkkonzentrat geführt. Im Mischgranulat hat sich der Zinkgehalt im Vergleich zur Probe bei Versuchsbeginn fast verdoppelt.
Chrom	g/kg TS	0,4	vergleichbar	Bei den in der SLF analysierten Chromgehalten war kein wesentlicher Effekt zu erwarten. Die Senke für Chrom befindet sich im Mineralstoffgranulat. Der Chromgehalt im Mischgranulat hat sich im Vergleich zur Probe bei Versuchsbeginn etwa um 40 % erhöht. Die Werte aus dem Versuch liegen allerdings nur leicht oberhalb (ca. 15 %) des maximal in 2002 gemessenen Chromwertes im Mischgranulat.
Zinn	g/kg TS	0,02	niedriger	Die Senken für Zinn sind im wesentlichen das Zinkkonzentrat und teilweise das Mineralstoffgranulat. Infolge der geringen Zinngehalte von ca. 21 mg/kg in SLF sind die Veränderungen der Konzentration im Zinkkonzentrat üblichen Streuungen zuzuordnen.

THERMOSELECT

Parameter/ Komponente	Einheit	Mittelwert SLF Versuch	Vergleichs- faktor	Bewertung / Auswirkung der geänderten Zusammensetzung
Blei	g/kg TS	3,6	ca. 4fach	Die wesentliche Senke für Blei ist das Zinkkonzentrat neben den Gehalten im Schwefel und im Mineralstoffgranulat. Der Bleigehalt im Mischgranulat hat sich im Vergleich zur Probe bei Versuchsbeginn ca. um 40 % erhöht. Die Werte aus dem Versuch liegen allerdings nur leicht oberhalb (ca. 15 %) des maximal in 2002 gemessenen Bleigehaltes im Mischgranulat. Die Bleikonzentration im Zinkkonzentrat verdoppelte sich im Vergleich zur Probe bei Versuchsbeginn. Es ist aber zu berücksichtigen, dass selbst die höchste während des Versuchs gemessene Bleikonzentration noch unter dem in 2002 gemessenen mittleren Bleiwert liegt. Der Bleigehalt im Schwefel steigt im Vergleich zum Versuchsbeginn um ca. 40 %. Es ist aber zu berücksichtigen, dass selbst die höchste während des Versuchs gemessene Bleikonzentration im Bereich des 2002 gemessenen mittleren Bleiwertes liegt.
Arsen	mg/kg	12,8	ca. 3fach	Die wesentlichen Senken für Arsen sind der Schwefel, das Zinkkonzentrat und teilweise das Mischgranulat. Der Arsengehalt im Mischgranulat hat sich im Vergleich zur Probe bei Versuchsbeginn etwa verdreifacht. Die Werte aus dem Versuch liegen in der gleichen Größenordnung wie maximal in 2002 gemessene Arsengehalte im Mischgranulat. Die Arsenkonzentration im Zinkkonzentrat bzw. im Schwefel zeigt keine signifikante Tendenz, offenbar infolge der ohnehin geringen Eingangsmengen.
Cadmium	mg/kg	28,9	vergleichbar	Bei den in der SLF analysierten Cadmiumgehalten war kein wesentlicher Effekt zu erwarten. Die wesentliche Senke für Cadmium ist das Zinkkonzentrat und teilweise der Schwefel. Im Mischgranulat ergibt sich während des Versuches keine Veränderung der niedrigen Cadmium-Konzentration. Die Cadmiumkonzentration im Zinkkonzentrat zeigt keine signifikante Tendenz. Die Konzentration sinkt eher während des Versuches. Der Cadmiumgehalt im Schwefel verdoppelt sich im Vergleich zum Versuchsbeginn knapp. Es ist aber zu berücksichtigen, dass selbst die höchste während des Versuchs gemessene Cadmiumkonzentration im Bereich der 2002 maximal gemessenen Cadmiumkonzentration liegt.
Quecksilber	mg/kg	2,6	vergleichbar	Bei den in der SLF analysierten Quecksilbergehalten war kein wesentlicher Effekt zu erwarten. Wesentliche Senken für Quecksilber sind das Zinkkonzentrat und der Schwefelschlamm sowie teilweise das Mineralstoffgranulat. Der Quecksilbergehalt im Schwefel ist während des Versuchs im Vergleich zum Versuchsbeginn leicht gesunken bzw. konstant geblieben.
PCB	mg/kg	5,1	ca. 25fach	Die deutlich erhöhten PCB-Konzentrationen in der Shredderleichtfraktion waren erwartungsgemäß nicht problematisch, da durch die hohen Temperaturen im Reaktor einerseits die Zerstörung der PCB sichergestellt und andererseits eine „denovo“-Synthese durch Schockkühlung generell ausgeschlossen sind.

Zusammenfassung

Der Betriebsversuch in der THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe mit einer Mischung aus Shredderleichtfraktion (SLF) und Hausmüll hat bestätigt, dass das THERMOSELECT-Verfahren geeignet ist, Shredderleichtfraktion ohne vorherige Aufarbeitung umweltfreundlich zu verarbeiten. Der Durchsatz hoher SLF-Anteile (ca. 45 %) war in Mischung mit Hausmüll ohne Beeinträchtigung des normalen Entsorgungsbetriebes möglich.

Es sind weder beim Handling der reinen SLF im Bunker noch beim Handling der SLF-/Hausmüll-Mischung Probleme aufgetreten. Sowohl die Schubbetten, der Bunkerhauptkran als auch die Beschickungskräne konnten ohne Probleme die SLF-/Hausmüll-Mischung aufnehmen und ohne Transportverluste befördern.

Die Vergasung der organischen Fraktion sowie die Direkteinschmelzung der anorganischen Begleitstoffe, die Synthesegas- und die Wasserreinigung erfolgten ohne signifikante Veränderungen der Betriebspunkte.

Es konnte gezeigt werden, dass auch beim Einsatz der SLF die Emissionen auf unverändert sehr niedrigem Niveau - deutlich unterhalb der genehmigten Grenzwerte - liegen. Die Ergebnisse sind mit der Hausmüll-Verwertung vergleichbar.

Der erhöhte Anteil an anorganischen Stoffen in der SLF hat zu einer Erhöhung der Mischgranulatmenge von ca. 15 % im Vergleich zur Menge bei Verarbeitung des üblichen Inputs geführt. Der erhöhte Schwermetall-Input durch die SLF hat im Mischgranulat erwartungsgemäß zu einer Erhöhung der Schwermetallkonzentrationen geführt. Die Qualität des Mineralstoffgranulates ist dennoch mit der bei reiner Hausmüllverwertung vergleichbar, da die Schwermetalle in den glasartigen Mineralstoffen fest eingebunden sind. Trotz der erhöhten Schwermetall-Konzentrationen wurde die Eluatbeständigkeit der Mineralstoffe nachgewiesen. Die Eluatkonzentrationen der Mineralstoffe, die nach der DEV S4-Vorschrift ermittelt wurden, lagen in vergleichbarer Größenordnung wie bei der Verarbeitung von reinem Hausmüll. Die für die Verwertung von Mischgranulat relevanten Grenzkonzentrationen, z.B. der Zuordnungswert Z2 für Boden oder die Grenzwerte für Hausmüllverbrennungsschlacken, werden nicht überschritten.

Die als Schadstoffsensen dienenden Nebenprodukte (Zinkkonzentrat, Mischsalz und Schwefel) sowie der Trockensorptionsrückstand weisen bei einigen Schwermetallen z.T. erhöhte Konzentrationen auf. Relevante Veränderungen auf die Mengen konnten ausser für das Zinkkonzentrat nicht beobachtet werden. Die Eigenschaften dieser Fraktionen änderten sich bei der Verwertung von SLF-Hausmüll-Mischungen trotz sehr hoher SLF-Anteile (ca. 45%) nicht.

Eine nach Abschluss des Betriebsversuches durchgeführte Innenrevision des HTR hat keine Auffälligkeiten an der Ausmauerung ergeben. Es ist zu erwarten, dass mit dem THERMOSELECT-Verfahren auch noch höhere SLF-Anteile erfolgreich verarbeitet werden können. Damit haben sich frühere Prognosen bestätigt [10, 11].

Literatur*)

- [1] R. Stahlberg, W. Kaiser, B. Kaiser, S. Kutzmutz; THERMOSELECT-Hochtemperaturrecycling im Einsatz, VDI-Seminar 435914, 19.-20.09.2002, München; www.UmweltMagazin.de, Langfassung zu: Die Kombination macht's, Umweltmagazin 10/11 (2002)
 - [2] B. Hüvel, W. Kaiser, B. Kaiser, S. Kutzmutz, H. Marushima, R. Stahlberg; THERMOSELECT-Hochtemperaturrecycling von Abfällen im Einsatz, Müll und Abfall 35 (3) 108-119 (2003)
 - [3] G. Dehoust, L. Nuphaus, P. Gebhardt; Gutachterliche Stellungnahme zur energetischen Verwertungs-Anlage für Shredderleichtfraktionen in Lahntal-Grossfelden, 15.07.1999.
 - [4] K. J. Thomé-Kozmiensky; Thermische Abfallbehandlung, ISBN3-924511-77-2, EF-Verlag, 1994, Berlin
 - [5] Data of the Foundation for an Environmentally Compatible Disposal of Motorized Vehicles (IGEA), 1999, Bern
 - [6] D. O. Reimann, H. Hämmerli; Verbrennungstechnik für Abfälle in Theorie und Praxis, 246 pages, 1995, publications: Umweltschutz Bamberg
 - [7] Entsorgungspraxis 5/98
 - [8] Studie zu den abfallwirtschaftlichen und ökologischen Auswirkungen der im Arbeitsentwurf einer Abfallverwaltungsverfahren vertretenen Rechtsposition, Proj. Nr. 1.11.1775.1, Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Seite 57, August 2000
 - [9] DIN 38414, Teil 1; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Teil 4, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4); 1984
 - [10] R. Stahlberg; The THERMOSELECT High Temperature Recycling Technology for automotive Shredder Residue, International Automobile Recycling Congress, März/2001 und 03/2002 Geneva
 - [11] R. Stahlberg, W. Kaiser, G. Nyhuis, N. Mattsson, U. Drost; The THERMOSELECT High Temperature Recycling Technology for automotive shredder residue – Results and Perspectives, International Automobile Recycling Congress
 - [12] K. Kuchta; Fraktionierung der Shredderleichtfraktion (SLF) für die energetische Verwertung – Betriebserfahrungen – Versuche – Alternative Entsorgung; Ersatzbrennstoffe ISBN 3 – 935065-10-8, Hrsg. Jan Grundmann, S. 108 – 116, Springer-Verlag 2002
 - [13] R. Stahlberg, B. Calaminus; Eigenschaftsverbesserung von festen Rückständen thermischer Abfallbehandlungsverfahren, Abfallwirtschaftsjournal, 03/1998, 7 Seiten.
 - [14] W. Kaiser, S. Koch, R. Stahlberg; Wasserstoff aus Müll, Umweltpraxis 3/2003, S. 15-17
- *) vgl. auch VDI-Seminar 430721, Oberhausen 26.-27.06.2003
 vgl. auch VDI-Seminar 435915, München 18.-19.09.2003.