

THERMOSELECT- Hochtemperaturrecycling von Abfällen im Einsatz

Dr.-Ing. Bernd Hüvel, Dr.-Ing. Wulf Kaiser, Dr. Barbara Kaiser, Dr.-Ing. Stefan Kutzmutz, Hironari Marushima und Prof. Dr. Rudi Stahlberg

Dr.-Ing. Bernd Hüvel
Studium des Maschinenbaus an der Universität Karlsruhe. Seit 1996 THERMOSELECT Südwest GmbH; Betriebsleiter THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe, seit 2001 Geschäftsführer THERMOSELECT Südwest GmbH, Karlsruhe.

Dr.-Ing. Wulf Kaiser
Studium der Verfahrenstechnik an der RWTH Aachen. Seit 2001 THERMOSELECT SA, seit 2002 Technischer Geschäftsführer, Locarno.

Dr. rer. nat. Barbara Kaiser
Studium der Technischen Chemie an der RWTH Aachen. Seit 2001 THERMOSELECT SA, Behördenmanagement und Umweltrecht, Locarno.

Dr.-Ing. Stefan Kutzmutz
Studium der Chemie an der Technischen Universität Clausthal. Seit 1996 bei THERMOSELECT S.r.l., Entwicklung Prozesswasserreinigung, Inbetriebnahmeleiter THERMOSELECT SA in Karlsruhe.

Dipl.-Ing. Hironari Marushima
Studium der Metallurgie; Präsident der JRC (Japanese Recycling Corporation) und seit 1999 Betriebsleiter der THERMOSELECT-Anlage Kawatetsu, Kawasaki Steel, Chiba, Japan.

Prof. Dr. rer. nat. habil. Rudi Stahlberg
Studium der Chemie an der Technischen Hochschule/Universität Dresden. Seit 1991 THERMOSELECT S.r.l., Leiter Forschung und Entwicklung (zwischenzeitlich 1995–1998 Projektleiter THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe) THERMOSELECT SA, Locarno.

Übersicht

Die Entwicklung des THERMOSELECT-Verfahrens wurde seit Anfang der 90er Jahre forciert betrieben, um eine wirksamere Umweltentlastung bei der thermischen Müllbeseitigung zu erreichen [1, 2, 3]. Das erfolgte parallel zu den Bemühungen der bisher marktbestimmenden Müllverbrennung zur Optimierung konventioneller Systeme bzw. zur Kombination von Pyrolysedrehrohren mit einer Verbrennung der Pyrolyseprodukte. Stark ansteigende Kosten und schwer bzw. nicht lösbare Probleme haben nicht den erwarteten Erfolg dieser Entwicklungen gebracht.

Mit der Einführung eines neuen thermischen Abfallbeseitigungssystems durch THERMOSELECT sollte eine alternative Lösung geschaffen werden, um die bekannten Nachteile einer kalten, schadstoffkonservierenden Abfallbehandlung einzuengen sowie diejenigen einer konventionellen Müllverbrennung (z. B. Rostdurchfall, Begrenzung der Reaktionstemperaturen aus thermischen Gründen, „de-novo“-Synthese organisch-toxischer Verbindungen, Filterstäube, unvollkommener Schlacken-Asche-Zustand) und auch die mit der Drehrohrpyrolyse zusammenhängenden Probleme zu überwinden [4 bis 9].

Während der Einführung des THERMOSELECT-Verfahrens haben die Befürworter anderer Verfahren trotz Kenntnis der dargestellten Situation aber extreme Forderungen in die öffentliche Diskussion eingebracht, die durch THERMOSELECT systematisch und regelmäßig mit umfangreich publizierten Daten beantwortet werden. Dazu gehören insbesondere:

- ◆ **THERMOSELECT – Der neue Weg, Restmüll umweltgerecht zu behandeln [3];**
- ◆ **Ökobilanzen für die thermische Abfallbehandlung – THERMOSELECT und Rostfeuerung [4];**
- ◆ **Eigenschaftverbesserungen von festen Rückständen thermischer Abfallbehandlung mit besonderer Berücksichtigung der kontroversen Debatte Aschen oder glasartige Mineralstoffe [7];**
- ◆ **THERMOSELECT-Hochtemperaturrecycling im Einsatz [23].**

Die Bemühungen zur Integration der Einschmelzung der Verbrennungsrückstände oder zur Einführung einer nachgeschalteten separaten Einschmelztechnik bei der konventionellen Müllverbrennung haben nicht zu einem durchgreifenden Erfolg geführt. Ungelöste technische Probleme und die drastische Reduzierung des erreichbaren Energieüberschusses sind die wesentlichen Gründe dafür. Unabhängig davon erheben Befürworter von konventionellen Abfallverbrennungsanlagen den Anspruch, den bisherigen Stand der Technik bereits als BAT (Best Available Technology) auszuweisen.

THERMOSELECT-Verfahrensmerkmale

THERMOSELECT hat einen neuen Weg gewählt, Abfälle umweltgerecht zu behandeln. Durch Abfallverdichtung, Entgasung, Vergasung organischer Bestandteile bei ausreichend hohen Temperaturen bis über 1200 °C zu Synthesegas (Wasserstoff und Kohlenmonoxid als Hauptkomponenten) und Direkteinschmelzung der anorganischen Bestandteile mit Temperaturen bis über 1600 °C (Bild 1) werden stabile Hochtemperaturgleichgewichtszustände erreicht. Das Hochtemperaturrecycling erfolgt ohne Verfahrensunterbrechung. Durch Einsatz von Sauerstoff als Vergasungsmittel entsteht ein kleiner Syntheserohgasvolumenstrom von nur ca. 1.000 Nm³/Mg Abfall (im Gegensatz zur konventionellen Verbrennung mit ca. 8.000 Nm³ ungereinigtem Abgas/Mg Abfall).

Durch Schockkühlung des Synthesegases mit Wasser unmittelbar nach der Hochtemperaturvergasung (Bild 2) wird die Neubildung organischer toxischer Verbindungen („de-novo“-Synthese) verhindert. Die wesentlichen korrosionsfördernden Substanzen werden dabei ausgewaschen und die nachfolgende Synthesegasreinigung wird entsprechend entlastet (Demgegenüber ist eine konventionelle Müllverbrennung während der Abgaswärmenutzung durch korrosionsfördernde Bestandteile belastet).

Aus dem Hochtemperaturprozess werden mit dem Rohsynthesegas infolge der hohen Reaktionstemperaturen auch sehr kleine schmelzflüssige Mineralstofftröpfchen ausgetragen. Diese setzen sich z.T. an der Feuerfestauskleidung oberhalb der Quench-Einrichtung ab oder werden mit dem Wasser bei der Schockkühlung verfestigt. Durch eine Räumvorrichtung werden in regelmäßigen Abständen die Anbackungen abgestoßen. Diese werden im unteren Bereich aus dem Quenchwäscherkreislauf ausgeschleust. Mit dieser Lösung wird der Hochtemperaturgasausgang für den kontinuierlichen Verfahrensablauf stetig offengehalten.

Das gekühlte Rohgas durchläuft die saure und basische Wäsche, wird mit einer Eisen-III-Komplexlösung vom Schwefelwasserstoff durch Umwandlung in elementaren Schwefel befreit und anschließend durch Kaltwasser „getrocknet“. Nach geringer Aufwärmung zur Vermeidung der Kondensation verbleibender Restwasseranteile bis auf ca. 40 °C gelangt das reine Synthesegas in die Synthesegasnutzung.

Zur Abgasfeinreinigung wird eine Trockensorption mit Natriumbikarbonat (mit Zusatz von Herdofenkoks) insbesondere zur Abscheidung geringer SO₂-Spuren, die durch die Verbrennung von vorher nicht vollständig hydrolysiertem COS entstehen, durchgeführt.

Die Prozesswasserreinigung beinhaltet eine zweistufige Fällung zur Gewinnung des Zinkkonzentrates und die Aufkonzentrierung der Restsalze durch Eindampfung zur Mischsalzgewinnung.

Der entscheidende Vorteil der Hochtemperaturvergasung mit reinem Sauerstoff gegenüber der Abfallverbrennung mit Luftüberschuss besteht darin, dass etwa um den Faktor 10 kleinere Reaktionsräume mit höheren Reaktionstemperaturen und einer ausreichend schnellen integrierten Einschmelzung kombiniert werden.

Die Direkteinschmelzung der anorganischen Abfallbestandteile führt während der Homogenisierung zur Einstellung der Verdampfungs- und Redoxgleichgewichte. Durch Schockkühlung der kontinuierlich ablaufenden Schmelze mit Wasser entsteht ein sofort wiederverwertbares Mineralstoff-Metall-Granulatgemenge (Bild 3). Die im Hochtemperaturbereich getrennt vorliegenden Mineralstoff- und Metallschmelzen bleiben während der Erstarrung infolge extrem unterschiedlicher Erstarrungsgeschwindigkeiten getrennt, so dass eine einfache Magnetabscheidung der Metalle außerhalb des thermischen Systems erfolgen kann.

Die dargestellte neue Verfahrenstechnik ist im industriellen Maßstab in einer bis 30.000 Mg/Jahr Mülldurchsatz ausgelegten Anlage in Fondotoce (I) nicht nur jahrelang erprobt und betrieben, sondern auch in Großanlagen [10, 11] bis 225.000 Mg/Jahr (Karlsruhe) bzw. bis 100.000 Mg/Jahr in Chiba (Japan) umgesetzt worden. Beide Anlagen befinden sich im Entsorgungsbetrieb [12].

Für die erzeugten Produkte (Synthesegas, Mineralstoff- und Metallgranulat, Schwefel-, Metallhydroxid- und Mischsalzkonzentrat sowie gereinigtes Wasser) ist die industrielle Verwertbarkeit gewährleistet. Betrachtet man einen ausreichend großen Bilanzraum, beginnend mit der Abfallaufgabe in das System und endend mit den o. g. Produkten (Beitrag zur Ressourcenschonung), so sind die ökologischen, stofflichen und energetischen Verfahrensvorteile unbestritten.

THERMOSELECT-Anlagen zum unterbrechungslosen Hochtemperaturrecycling von Abfällen befinden sich im regulären Entsorgungsbetrieb. Bei Anwendung anspruchsvoller Kriterien wird der durch THERMOSELECT repräsentierte Stand der Wissenschaft und Technik dem Anspruch einer „best available technology“ (BAT) gerecht und wird langfristig zu einer Weiterentwicklung bisheriger Vorstellungen führen.

Wesentliche Etappen der Verfahrensentwicklung und Industrieintroduction

1989-1991:

Erarbeitung der wissenschaftlichen und verfahrenstechnischen Grundlagen im Technikum.

1992-1998:

Verfahrenserprobung und -optimierung im industriellen Maßstab verbunden mit Erstellung geschlossener Massen-Energiebilanzen einschließlich Produktkontrolle und -verwertung (Auslegung: 30.000 Mg/Jahr).

1998-1999:

Aufbau und Inbetriebsetzung der Anlagen in Karlsruhe - Deutschland (Auslegung: 225.000 Mg/Jahr) und Chiba - Japan (Auslegung: 100.000 Mg/Jahr).

In Japan befindet sich bereits eine weitere Anlage im Bau mit der erwarteten Inbetriebsetzung 2003. Eine weitere Anlage befindet sich in der Bauvorbereitung. Die Fertigstellung der Anlage in Ansbach (Auslegung: 75.000 Mg/Jahr mit Erweiterungsmöglichkeit auf 108.000 Mg/Jahr) stagniert infolge Anfechtungsklage gegen die am 21.05.2001 erteilte Änderungs-genehmigung. Die ursprünglich erwartete, schnellere Markterweiterung in Europa ist durch die sehr hohen Genehmigungsansprüche und -auflagen bei der Erst-

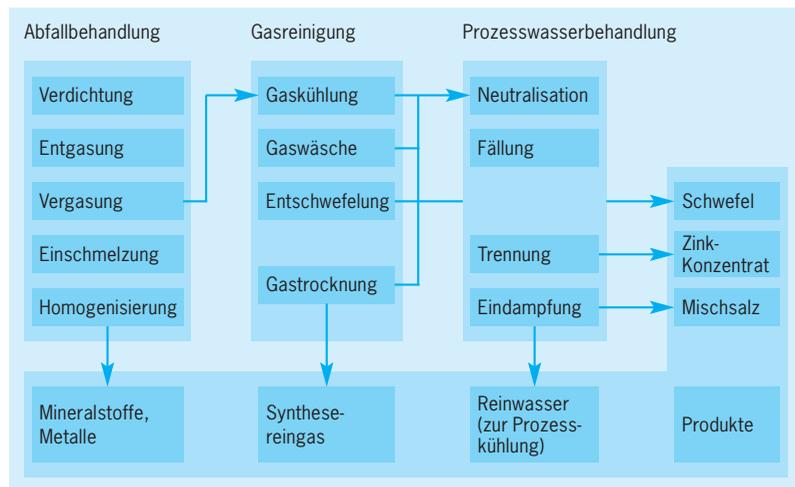


Bild 1: Unterbrechungslose Abfallverwertung zu industriell nutzbaren Produkten.

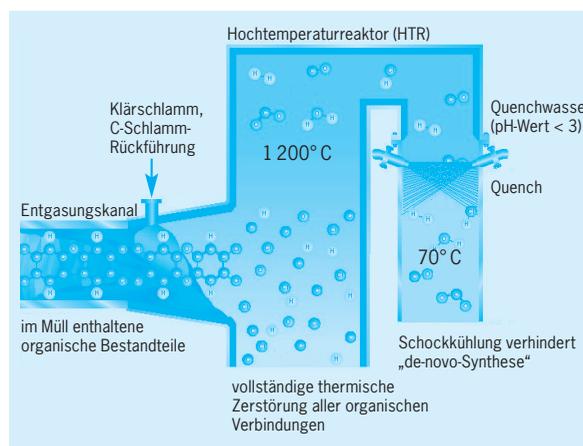


Bild 2: Verhinderung der Denovo-Synthese durch Schockkühlung des Synthesegases

einführung in Deutschland erheblich verlangsamt worden, ganz im Gegensatz zur Erweiterung im japanischen Markt.

Anlagenauslegung und Betriebsparameter

Für die Auslegung der THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe wurde eine jährlich maximal zu verarbeitende Müllmenge von 225.000 Mg mit einem Abfallheizwert von 12 MJ/kg vorgegeben. Die Abfallmenge sollte mit 3 thermischen Linien bei einer Anlagenverfügbarkeit von 7500 h verarbeitet werden. Die Synthesegasnutzung erfolgt in einer Dampfkesselanlage mit einer ma-

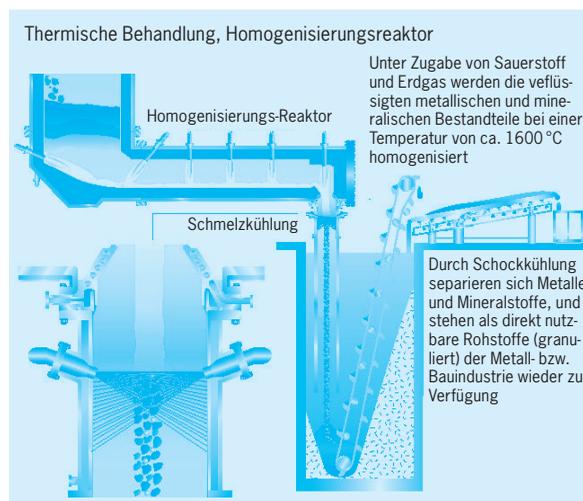


Bild 3: Homogenisierung der Schmelzen mit Granulatbildung und Granulattransport.

PYROLYSE THERMOSELECT
**Tabelle 1:
Zusammenstellung
charakteristischer
Betriebsergebnisse**

Betriebsparameter	März 2000	Mai 2002
Abfalldurchsatz (Mg/h)		
◆ Linie	8,7 ± 0,7	9,1 ± 1,1
◆ Anlage	26,1 ± 2,1	27,4 ± 2,5
Synthesegasproduktion (Nm ³ /h)		
Linie	6 311 ± 947	6 810 ± 700
Anlage	18 933 ± 2 340	20 432 ± 2 500
Synthesegas (Nm ³) pro Mg	725 ± 110	746 ± 110
Synthesegasheizwert (MJ/Nm ³)	7,2 ± 1,1	6,1 ± 1,1
Abfallheizwert (MJ/kg)	9 600 ± 1 440	~ 9000
Dampferzeugung		
Anlage (Mg/h)	41,1 ± 6,6	43,3 ± 6
Pro Mg Abfall (kg)	1 602 ± 272	1 580 ± 280
Pro Nm ³ Syn-Gas (kg)	2,21 ± 0,25	2,12 ± 0,3
Brennstoffezeugung (MW) (Synthesegas)	37,9	34,6
Abfallheizwert (MWh/Mg)		2,3 bis 3,0
Abfallinputbereich (MW)	60 bis 78	62 bis 81
Abfallinput-Energieinhalt (MW)	69,6	68,5
März 2000: errechnete Standardabweichungen; Mai 2002: experimentell ermittelte Streuungen		

ximal zu verarbeitenden Menge von 29.000 Nm³/h (67 MW), ausgehend von einem Mülleintrag von 100 MW mit 4 MW Erdgaseinsatz zur Gewährleistung des kontinuierlichen Schmelzaustrages. Die Kesselanlage kann pro Kessel mit einer max. Heizleistung von 38,5 MW und insgesamt mit 71 MW betrieben werden zur Dampferzeugung von max. 73 Mg/h (65 bar, 485 °C). Die Auslegung ermöglicht die Fernwärmeauskoppelung bis 50 MW und eine Stromerzeugung von 13 MW. Ein Teil der produzierten Dampfmenge wird zur Beheizung der Eindampfanlage und zum Betreiben der Kältemaschine für die Synthesegaskühlung eingesetzt.

**Tabelle 2:
Tagesmittelwerte der
THERMOSELECT-
Anlage Karlsruhe im
Normalbetrieb**

Schadstoffkomponente	Grenzwert 17. BImSchV (11 % O ₂)	Genehmigung 1996 (5 % O ₂)	Messwerte 2000 (5 % O ₂)	Messwerte 2001 (5 % O ₂)	Messwerte 2002 (5 % O ₂)	Mittelwerte (5 % O ₂)
Staub (mg/Nm ³)	10	3	0,64	0,37	0,8	0,6
C _{ges} (mg/Nm ³)	10	2	1,71	0,68	1,9	1,43
HCl (mg/Nm ³)	10	2	0,22	0,40	0,3	0,30
HF (mg/Nm ³)	1	0,2	0,003	0,1	0,004	0,035
SO ₂ (mg/Nm ³)	50	10	0,16	1,09	5,3	2,2
NO ₂ (mg/Nm ³)	200	70	21	44	58	41
CO (mg/Nm ³)	50	10	3	4	6,9	4,6
Hg (mg/Nm ³)	0,03	0,01	0,002	0,008	0,007	0,006
Cd, Tl* (mg/Nm ³)	0,05	0,01	0,001	0,0005	0,0002	0,0006
Schwermetalle* (mg/Nm ³)	0,5	0,03	0,013	0,13	0,01	0,012
PCDD/F* (ng/Nm ³)	0,1	0,01	0,0057	0,0025	0,002	0,003
* Bezug auf gesetzliche Probenahmezeit						

Die wesentlichen Schlussfolgerungen aus dem bisherigen Anlagenbetrieb (vgl. Tabelle 1) sind:

- ◆ Der vorgesehene Anlagendurchsatz von 10 Mg/h und Linie ist erreicht worden.
- ◆ Der Abfallheizwert unterschreitet den Auslegungswert um mehr als 20%.
- ◆ Durch den niedrigen Abfallheizwert verringert sich der Abfallinput vom Auslegungswert 100 MW auf ca. 70 MW im praktischen Betrieb.
- ◆ Der erreichte Synthesegasheizwert liegt unter diesen Bedingungen um mehr als 20% unter dem errechneten Wert aus den Auslegungsparametern.
- ◆ Der erreichte Synthesegasvolumenstrom entspricht unter diesen Bedingungen vollständig den Erwartungen. Der max. zulässige Volumenstrom von 29.000 Nm³ mit einem Synthesegasheizwert von 8,8 MJ/Nm³ (71 MW) hat unter den o.g. Bedingungen nur den Wert von ca. 20.000 Nm³ (38-34 MW) erreicht. Daraus ist eine ausreichende Auslegungsreserve für die gesamte Anlage bei einem auslegungskonformen Betrieb bei 12 MJ/kg Heizwert erkennbar.

Der zukünftige Anlagenbetrieb wird den Einsatz heizwertreicherer Abfälle (Sperrmüll, Shredder-Abfälle) einbeziehen und die weitere Optimierung der Wirtschaftlichkeit der Gesamtanlage zum Ziel haben.

Emissionsgrenzwerte

Bereits während der Probetriebsphase war reproduzierbar nachgewiesen worden, dass die THERMOSELECT-Anlage die gegenüber der 17. BImSchV deutlich abgesenkten Grenzwerte nicht nur sicher einhält, sondern deutlich unterschreitet (Bild 4). Diese Ergebnisse haben sich fortlaufend bestätigt.

In Tabelle 2 werden die aus zusammenhängenden Messperioden entnommenen Daten gegenübergestellt.

Die effiziente Synthesegasreinigung führt erwartungsgemäß zu sehr geringeren Emissionswerten, die mit früheren Messungen in der THERMOSELECT-Anlage in Fondotoce (I) gut übereinstimmen [3, 6, 11]. Die NO_x-Reduzierungen (Harnstoff) führen zu stabilen Emissionsbegrenzungen. Die zur SO₂-Grenzwerteinhaltung zusätzlich eingeführte Trockensorptionsstufe mit Natriumbikarbonat war erforderlich, um aus Spuren von nicht hydrolysiertem COS entstandenes SO₂ nach der Verbrennung abzuscheiden.

Der ökologische Vorteil des THERMOSELECT-Verfahrens ergibt sich insbesondere dadurch, dass neben den geringen Schadstoffkonzentrationen, der Abgasvolumenstrom gegenüber einer konventionellen Verbrennungsanlage nur bei ca. 50% liegt. Daraus entstehen mehr als 50% geringere Schadstofffrachten als bei der herkömmlichen Müllverbrennung.

Bei nicht bestimmungsgemäßem Anlagenbetrieb entstand eine wesentlich andere Situation während der Inbetriebnahme dadurch, dass die Synthesegasbeseitigung mit wesentlich strengeren Maßstäben bewertet wurde, als es gem. § 16 der 17. BImSchV erforderlich schien. Die aus einer vergleichenden Betrachtung der entstehenden Emissionsfrachten bei bestimmungsgemäßem und nicht-bestimmungsgemäßem Betrieb abgeleitete Emissionsprognose war von Tagesmittelwerten ausgegangen. Im Genehmigungsbescheid

wurden davon ausgehend auch für den nicht-bestimmungsgemäßen Betrieb verbindliche Grenzwerte festgelegt, deren Nachweis für die Dauer der Probenahme und Bezug auf 11% Restsauerstoff unabdingbar war.

Dieses war der entscheidende Grund dafür, die für den nicht bestimmungsgemäßen Betrieb vorgesehene offene Brennkammer mit Kamin als „Sonderlösung“ für die Karlsruher THERMOSELECT-Anlage durch eine geschlossene Brennkammer mit Abgasreinigung komplett zu ersetzen. Die Abgasreinigung erfolgt durch eine konventionelle saure und basische Wäsche mit anschließender Trockensorption. Mit dem für den nicht bestimmungsgemäßen Betrieb (46 h/Jahr) geschaffenen technischen Stand sind auch für solche Betriebszustände extrem geringe Emissionswerte (Bild 5) erreicht worden. Infolge der eingeführten Abgasreinigungsstufen werden auch im nicht bestimmungsgemäßen Betrieb damit Grenzwerte erreicht, die gemäß Bundesimmissionschutzgesetz nur für den Normalbetrieb der Anlage gelten. Unabhängig davon belegen die Ergebnisse, dass auch im Rohsynthesegas keine wesentlichen Verunreinigungen auftreten, die auf einen ggf. unvollständigen Stoffwandlungsprozess im Hochtemperaturreaktor hinweisen könnten. Gegenüber der offenen Brennkammer ist die neu installierte geschlossene Brennkammer mit dem Abgasreinigungssystem eine äußerst aufwendige Einrichtung infolge der höheren Sicherheitsanforderungen und Betriebsmittelverbräuche.

Es ist ersichtlich, daß die Schockkühlung des Rohsynthesegases als erster Schritt der Gasreinigung – sowohl beim bestimmungsgemäßen Ablauf der Synthesegasreinigung als auch bei einer nicht bestimmungsgemäßen Rohsynthesegasbeseitigung in der Brennkammer – ein wesentliches Verfahrensmerkmal des THERMOSELECT-Verfahrens ist. Der Verfahrensvorteil wird dadurch besonders offensichtlich, weil durch den Einsatz von Sauerstoff als Vergasungsmittel nur ein relativ kleines Rohgasvolumen von ca. 1.000 Nm³ pro Mg Abfall entsteht und schockgekühlt wird.

Demgegenüber entstehen bei der konventionellen Müllverbrennung ca. 8.000 Nm³ ungereinigtes Abgas pro Mg Abfall. Dieses kann erst nach den korrosionsempfindlichen Abwärmenutzungssystemen gereinigt werden. Bei nicht bestimmungsgemäßen Betriebszuständen treten außerdem erhöhte Umweltbelastungen auf.

Gewinnung glasartiger Mineralstoffe

Während die Synthesegaserzeugung aus kohlenstoffhaltenden Rohstoffen (Kohle, Öle, Abfälle, etc.) mit Sauerstoff und Wasserdampf als Vergasungsmittel – dem Stand der Technik entsprechend – zu vielfältig nutzbarem Synthesegas (H₂ und CO als wes. Hauptkomponenten) führt, sind aber die dabei anfallenden anorganischen Rückstände (Aschen, Schlacken) nur in Ausnahmefällen und erst durch Lagerung an Luft oder Waschverfahren in begrenzten Mengen z. B. im Wege bzw. Straßenunterbau einsetzbar geworden. Das trifft gleichermaßen auch für alle Verbrennungsrückstände aus der konventionellen Müllverbrennung zu, mit Ausnahme der toxischen Filterstäube. Eingangs ist dargestellt worden, dass sich nachträgliche Einschmelz-

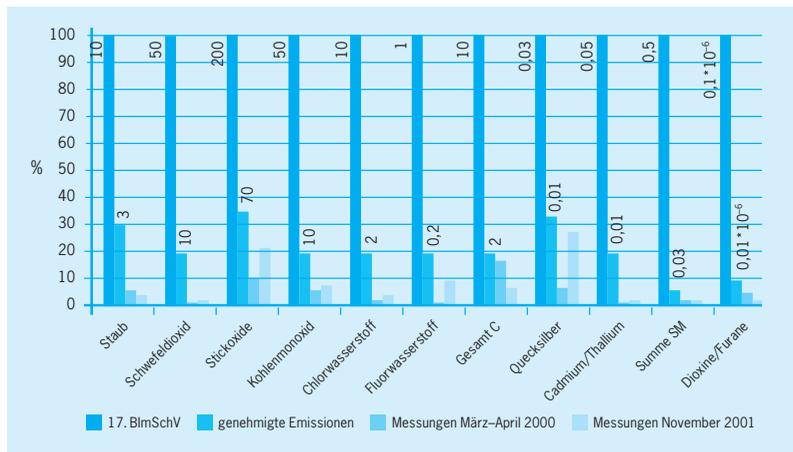
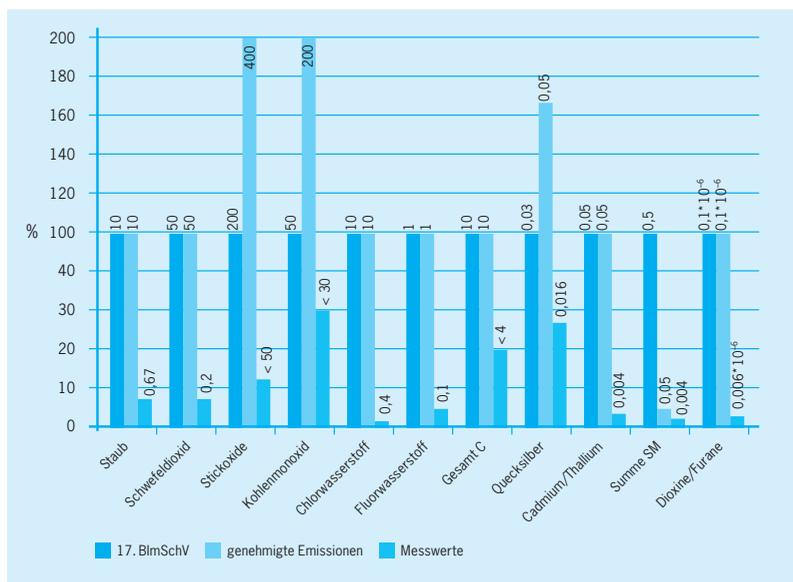


Bild 4: Emissionskonzentrationen der THERMOSELECT-Anlage (Normalbetrieb) in mg/m³ Abgas.

verfahren – im wesentlichen aus wirtschaftlichen Gründen – weltweit nicht durchgesetzt haben. Somit verbleiben bei der Verbrennung von z. B. 10 Millionen Tonnen Abfällen etwa 3 Millionen Tonnen ökologisch bedenkliche, abzulagernde Aschen und Schlacken. Eine Veränderung dieser Situation ist nicht absehbar.

Eine neue Situation bei der thermischen Abfallbehandlung entstand durch THERMOSELECT mit der integrierten Direkteinschmelzung der anorganischen Rückstände, wobei bereits 1992 mit dem Aufbau der großtechnischen Demonstrationsanlage in Fondotoce (I) die technologische Gesamtlösung erreicht worden war [1]. Es ist umfangreich belegt worden, dass eine bei hoher Temperatur im System gehaltene Schmelze vollständig ausgast (Umsetzung des Restkohlenstoffs) und die Verdampfungsgleichgewichte sowie die Redoxgleichgewichte zur Bildung und Homogenisierung der Mineralstoff- und Metallschmelzen erreicht werden. Die praktische Realisierbarkeit wird wie bei allen metallurgischen Schmelzreaktoren durch eine den Vorgängen angepasste Geometrie der Reaktionsräume, die Anwendung von geeignetem Feuerfestmaterial und durch ausreichende Kühlung der am stärksten beanspruchten Bereiche gewährleistet. Wesentlich dabei sind die im unteren Bereich des Hochtempera-

Bild 5: Emissionswerte nach Verbrennung des Rohsynthesegases in der neuen geschlossenen Brennkammer nach Abgasreinigung im Vergleich zu den Genehmigungsaufgaben sowie in Gegenüberstellung mit Grenzwerten gem. § 5 der BImSchV.



PYROLYSE THERMOSELECT

Tabelle 3:
**Mineralstoff-
 zusammensetzung
 und Eluatverhalten
 (DEV S4) im Vergleich**

Zusammensetzung		Karlsruhe	Chiba	Fondotoce
Parameter	Dimension	2002	1999/2000	1994/1997
TOC	%	0,014–0,027	n.b.	< 0,01–0,12
Glühverlust	%	< 0,1–0,82	n.b.	~ 0,9–0,7
Silizium	%	16,2–19,4	17,4	18,7–21,0
Eisen	%	9,9–11,0	7,18	7,1–14,7
Calcium	%	8,9–10,6	15,8	8,86–10,0
Aluminium	%	3,11–3,63	10,5	5,3–11,1
Mangan	mg/kg	1128–1425	2500	610–1600
Arsen	mg/kg	3,7–6,4	6,3	< 1–2
Cadmium	mg/kg	5,5–6,4	< 5	< 0,5
Chrom ges.	mg/kg	966–1758	1779	755–3500
Kupfer	mg/kg	1366–2669	2400	950–2000
Quecksilber	mg/kg	2,5–3,0	< 0,01	0,09–2
Nickel	mg/kg	54–187	500	30–91
Blei	mg/kg	233–706	133	97–645
Antimon	mg/kg	22–47	100	< 5–11
Zinn	mg/kg	83–244	100	< 5–100
Thallium	mg/kg	2–4,5	n.b.	< 0,5
Zink	mg/kg	914–1472	300	320–530
AOX	mg/kg	< 1	n.b.	< 0,01
Eluierungsverhalten		Karlsruhe	Chiba	Fondotoce
pH		7,97–8,20	n.b.	5,8–10,3
Leitfähigkeit	µS/cm	14–75	n.b.	14–144
DOC	mg/l	0,6–< 1	n.b.	< 15
Cyanid l. fr.	mg/l	< 0,01–0,04	n.b.	< 0,01
Chlorid	mg/l	0,24–1	n.b.	1–28
Sulfat	mg/l	0,6–1,6	n.b.	< 1–8,2
Quecksilber	µg/l	< 0,2	< 0,5	< 20
Arsen	µg/l	< 0,4–0,8	< 2	< 10
Kupfer	µg/l	5–27	n.b.	12–510
Zink	µg/l	< 20–66	26	< 5–22
Cadmium	µg/l	< 0,1–< 0,2	< 1	< 0,1
Blei	µg/l	~ 10	< 10	< 10–20
Nickel	µg/l	< 2–17	< 100	< 5–200
Chrom	µg/l	< 0,5–< 1,0	< 30	< 5
Zinn	µg/l	< 5	n.b.	< 1–20
Antimon	µg/l	5–15	n.b.	< 10
Thallium	µg/l	0,5–< 0,8	n.b.	< 10
n.b. = nicht bestimmt				

turreaktors vor jeder Sauerstoffflanze entstehenden Kavernen, der Übergangsbereich der Schmelzen zum Homogenisierungsreaktor mit Mengenflüssen von ca. 1 kg/Sekunde und der Schmelzaustrittsbereich. Entscheidend für den kontinuierlichen Schmelzabfluss ist, dass infolge der Wärmeverluste bei der Schnellabkühlung mit Wasser oberhalb dieser Zone noch keine Viskositätserhöhungen auftreten. Entstehen – z. B. bei An- bzw. Abfahrvorgängen – trotzdem „Zapfen“, so werden diese durch eine mechanische Räumvorrichtung „Zapfenschläger“ abgestoßen und zusammen mit der entstehenden Granulatmenge (Mineralstoffe, Metalle) aus dem Granulierbecken herausgefördert. Festere Verbindungen von Metallgranulat mit Mineralstoffen oder ein Einschluss von Metallkörnern im erstarrten Mineralstoff treten infolge der höheren Erstarrungsgeschwindigkeit der Metalle und der Unterschiede im spezifischen Gewicht von Metallschmelzen und Mineralstoffschmelzen nicht auf.

Die Mengenverhältnisse von Mineralstoffen und Metallen hängen davon ab, zu welcher Zeit und an welchem Ort bereits eine Überdeckung der Metallschmelze mit Mineralstoffschmelze stattfindet. Ist diese erfolgt, dann können nur noch an der Phasengrenzfläche Mineralstoff/Metall Oxide zu Metall reduziert oder Metalle durch Oxidation in das Mineralstoffsystern überführt werden. An der Phasengrenzfläche Mineralstoffschmelze/Gasphase ist im Homogenisierungsreaktor das Reduktionsvermögen (im wesentlichen CO₂-H₂O Atmosphäre) zu gering, um das Mineralstoffsystern beeinflussen zu können. An den relativ hohen Eisen- und Kupfergehalten (vgl. Tabelle 3) ist gut erkennbar, dass in Abhängigkeit vom direkten Sauerstoffeinfluss auf die Metallschmelze die gebildeten Oxide sehr schnell von der Mineralstoffschmelze aufgenommen werden. Das Eluatverhalten wird jedoch erwartungsgemäß davon nicht beeinträchtigt. Die Langzeitstabilität wurde bereits frühzeitig aufgeklärt und mit derjenigen von Naturstoffen verglichen [3].

Diese entscheidende Erkenntnis und breite praktische Erfahrung hat deshalb seit über 10 Jahren zu einer fortlaufend reproduzierten stabilen Mineralstoffzusammensetzung geführt. Die glasartigen Systeme sind äußerst eluatbeständig und ähnlich zu Naturstoffen (z. B. Basalte, Obsidiane, Bimsstein) deshalb vorbehaltlos industriell nutzbar (z. B. Rohstoffe für Beton, Straßenbau, Strahlmittel). Die Tabelle 3 enthält zusammengefasste, repräsentative Analysenergebnisse (Richtwerte) aus dem Anlagenbetrieb in Fondotoce im Vergleich mit Ergebnissen aus den THERMOSELECT-Anlagen in Karlsruhe und Chiba.

Der Erfolg des Einschmelzvorganges wird aus der Tabelle 4 durch den Vergleich der Zusammensetzung der Rückstände einer Abfallverbrennungsanlage (vgl. VDI 3460 – März 2002 [14] sowie [7] und [13]) mit den glasartigen Mineralstoffen besonders offensichtlich. Dabei ist die erhebliche Schadstoffkonzentrierung in den Filterstäuben einer konventionellen Müllverbrennungsanlage ein bekanntes Phänomen. Außerdem sind bei Aschen und Schlacken Restkohlenstoffgehalte im Prozentbereich – im Gegensatz zur Direkteinschmelzung bei THERMOSELECT mit kohlenstofffreien Mineralstoffen als Endprodukte – bisher nicht zu vermeiden.

Qualität der Nebenprodukte aus der Synthesegas- und Prozesswasserreinigung

Das umfangreiche Datenfeld zur THERMOSELECT-Anlage in Fondotoce (insbesondere im Zeitraum 1993 bis 1997) ermöglichte ein direktes Scale-up und führte in den Anlagen in Karlsruhe und Chiba zu Produkten mit vergleichbaren Qualitäten.

Wesentliche Kriterien für das Scale-up waren vergleichbare thermodynamischen Bedingungen bei der Hochtemperaturvergasung mit kombinierter Direkt-einschmelzung (vgl. Synthesegas- und Mineralstoffqualität) sowie die Gewährleistung analoger Verfahrensschritte bei der Schadstoffanreicherung aus dem Synthesegas (vgl. Abgasreinheit) und bei den Fällungs-gleichgewichten und Trennprozessen in der Prozesswasserreinigung (vgl. Wasserreinheit)

Mit den Tabellen 5 bis 8 werden die Ergebnisse aus dem Anlagenbetrieb in Fondotoce mit aktuellen Resultaten aus den THERMOSELECT-Anlagen Karlsruhe und Chiba gegenübergestellt. Sowohl zum gereinigten Prozesswasser als auch zu den Nebenprodukten Schwefel-, Zink- und Mischsalzkonzentrat ist hinsichtlich der Qualität der Produkte eine hohe Reproduzierbarkeit erwartungsgemäß erreicht worden.

Für eine SO₂-Gewinnung aus dem erzeugten Schwefel haben die Beimengungen keine Bedeutung. Die beim Salz und Zinkkonzentrat erreichte helle bis weiße Farbe ist ein Nachweis für die erfolgreiche Abtrennung der Kohlenstoffspuren sowie für erfolgreiche Abreicherung farbgebender Ionen.

Rückführung von Zwischenprodukten in den thermischen Prozess

In den thermischen Prozess werden bei der Schockkühlung anfallender Kohlenstoff und abgeschiedene Mineralstoffe sowie Zwischenprodukte aus der Prozesswasserreinigung (Eisen- Aluminiumhydroxid, Kalziumkarbonat) zurückgeführt. Nachfolgend wird nochmals dargestellt, warum dieses Vorgehen nicht nur zulässig, sondern auch verfahrenstechnisch und unter Berücksichtigung von Umweltaspekten sinnvoll ist. Entgegenstehende Behauptungen über negative Auswirkungen auf den gesamten THERMOSELECT-Prozess entbehren jeder wissenschaftlichen Überlegung.

Seit mehr als 10 Jahren liegen reproduzierte Kenntnisse und Ergebnisse vor, dass sich im thermischen Prozess sowohl die

- ◆ Schmelz-Gasphasen-Gleichgewichte als auch
- ◆ die Synthesegasbildungsgleichgewichte unter den gewählten thermodynamischen Bedingungen ausreichend schnell einstellen.

Die Folge davon ist, dass

- ◆ einerseits hochtemperaturstabilisierte Mineralstoff- und Metallschmelzen entstehen und
- ◆ andererseits mit dem Synthesegasvolumenstrom alle verdampften Begleitstoffe das thermische System verlassen, völlig unabhängig davon, in welcher Menge sie in das thermische System eingebracht werden (als Abfall oder zusätzlich als ausgeschleuste Zwischenprodukte).

Die Kontrolle dieser Abläufe erfolgt durch:

- ◆ die reproduzierten stabilen Eluateigenschaften der Mineralstoffe. Diese Endprodukte (> 200 kg/Mg Ab-

Parameter	Dimension	MVA Aschen	MVA Filterstäube	TS glasartige Mineralstoffe
Gesamtmenge	kg/t Abfall	200–350 (150–200)	25–40 (25–35)	~ 230
Cges.	%	1–5	1,4–3,6	0,01–0,1
Glühverlust	%	1–8	1–5	<< 0,1
Al ₂ O ₃	%	5,7–8,1	5,1–18	11,8–13,7
CaO	%	8,7–21,3	6,5–30	12,5–14,8
Fe ₂ O ₃	%	3,0–14,2	1,6–6,5	28,3–31,5
SiO ₂	%	45,7–60,1	12,5–54,7	34,7–41,5
Chlorid	%	0,2–0,3	6,5–8,2	< 0,05
Sulfat	%	0,1–2,7	2–4	< 0,05
PCCD/F (TE)	ng/kg	5–50	100–3700	< 0,7–3,2
Leitfähigkeit	µS/cm	1000–10000	> 10000	< 2000
pH		~ 12	~ 12	~ 8
Arsen	mg/l	< 0,005 (< 0,005)	< 0,005 (< 0,005)	< 0,0004–0,0008
Blei	mg/l	0,01–0,004 (< 0,01)	0,1–0,3 (0,1–10)	0,001–0,032
Cadmium	mg/l	< 0,01 (< 0,01)	< 0,01 (30–80)	< 0,0001–0,0002
Chrom	mg/l	0,01–0,02 (< 0,01)	0,02–0,2 (< 0,1)	0,0005–0,001
Kupfer	mg/l	0,03–0,07 (0,01)	< 0,01 (1–30)	0,005–0,027
Nickel	mg/l	< 0,01 (< 0,01)	< 0,01 (1–10)	0,002–0,017
Quecksilber	mg/l	< 0,005 (0,005)	< 0,005	< 0,0002
Eingeklammerte Werte betreffen die Sonderabfallverbrennung				

fall) sind eine stabile Senke für die Einbindung von Metalloxiden (vgl. Bleigläser mit ca. 20% Bleioxidanteil)

- ◆ die Ausschleusung von Zinkhydroxid-, Schwefel- und Salzkonzentrat, deren Mengen sich aus den insgesamt in das thermische System eingebrachten Stoffmengen und -arten ergeben.

Beispielsweise führen

- ◆ höhere Mengen an schwefelhaltigen Verbindungen zur Vergrößerung der Schwefelmenge
- ◆ höhere Mengen chlorenthaltender Verbindungen (z. B. PVC) zu einer wachsenden NaCl-Mischsalzmenge
- ◆ höhere Konzentrationen von Metallverbindungen in den Waschkreisläufen zwangsweise zu großen Metallhydroxidmengen.

Es ist insgesamt mit mehr als 10-jähriger Erfahrung (Fondotoce-I, Chiba-Japan, Karlsruhe-D) niemals beobachtet worden, dass das gereinigte Synthesegas hin-

Tabelle 4:
Vergleich ausgewählter Parameter der konventionellen Müllverbrennung (MVA) mit Ergebnissen von THERMOSELECT (TS)

PYROLYSE THERMOSELECT
**Tabelle 5:
Qualität des
gereinigten
Prozesswassers**

Parameter	Dimension	Karlsruhe 2002	Fondotoce 1994/1997
pH		6,2–9,0	6,8–7,4
Leitfähigkeit	µS/cm	114–865	364–690
Calcium	mg/l	< 0,7	0,536
Zink	mg/l	0,014–0,416	0,26–0,66
Blei	mg/l	0,048–0,098	0,01–0,05
Arsen	mg/l	< 0,0352	< 0,01
Cadmium	mg/l	< 0,0054	0,003
Chrom ges.	mg/l	< 0,0149	< 0,025
Kupfer	mg/l	< 0,025	0,014–0,032
Quecksilber	mg/l	< 0,0728	< 0,001
Nickel	mg/l	< 0,0157	< 0,01
Kobalt	mg/l	< 0,025	< 0,01
Chlorid	mg/l	17–83	16–89
Sulfat	mg/l	n.b.	< 1
Fluorid	mg/l	n.b.	0,31–3,7
Cyanid	mg/l	< 0,01–0,09	< 0,01–0,1
n.b. = nicht bestimmt			

sichtlich der Qualitätsparameter nicht den Erwartungen entsprach.

Ein weiterer Beweis dafür, dass „Aufkonzentrierungen“ unbegründete Behauptungen sind, ist, dass auch in dem seit 01/2002 laufenden Dauerbetrieb in Karlsruhe keine „Kreislaufmengen“ ausgeschleust werden mussten, um sie extern zu entsorgen. Aus den gewonnenen Produkten und den damit ermittelten Elementkonzentrationen ergeben sich Gesamtfrachten, die innerhalb der Streuungen von bisherigen Müllanalysen liegen. Das entspricht allen vorliegenden Erwartungen [3].

Elementverteilungen in den erzeugten Endprodukten

Die Frage nach dem Verbleib von einzelnen Schadstoff- bzw. Begleitelementen des Abfalls nach der Abfallbeseitigung ist deshalb nicht so leicht zu beantworten, weil gut brauchbare Vergleichsanalysen von repräsentativen Proben des Abfallinputs für ein unmittelbar ablaufendes Verfahren zeitnah nicht zu erstellen sind [22].

Da der Aufwand für eine vollständige Analyse aller Endprodukte sowohl aus kalten Abfallbehandlungsverfahren als auch aus thermischen Verfahren sehr hoch ist, fehlen deshalb auch dafür die Vergleichsdaten.

Die gute Übereinstimmung bisher gewonnener Daten mit den neuesten Ergebnissen aus dem Entsorgungsbetrieb mit der THERMOSELECT-Anlage in Karlsruhe (Bild 7) bzw. Chiba bestätigt die Erwartungen, dass die Transformation der Müllinhaltsstoffe in Produkte mit eindeutiger und gut reproduzierbarer Zusammensetzung nur durch die unterbrechungslose

Parameter	Dimension	Karlsruhe 2002	Fondotoce 1994/1997
Trockensubstanz	%	98,3	98,85
Wasserunlösliches	%	< 0,1	0,01
TOC	%	0,25	< 0,1
Natrium	%	25,5	29,8–39,5
Kalium	%	3,2	0,16–1,74
Ammonium-N	%	0,04–5,93	0,03–0,05
Magnesium	mg/kg	135	11–280
Calcium*	mg/kg	17	157
Aluminium	mg/kg	< 50	< 1
Zink	mg/kg	33	15
Blei	mg/kg	6	10
Arsen	mg/kg	0,2	< 1
Cadmium	mg/kg	< 1	11
Chrom	mg/kg	< 4	< 1
Kupfer	mg/kg	< 4	< 1
Quecksilber	mg/kg	< 0,1	< 0,1
Antimon	mg/kg	1	n.b.
Zinn	mg/kg	< 5	< 1
Thallium	mg/kg	1,6	n.b.
Nickel	mg/kg	< 4	< 1
Kobalt	mg/kg	< 4	< 1
Mangan	mg/kg	< 3	2
Eisen	mg/kg	11	3
Vanadium	mg/kg	< 3	< 1
Selen	mg/kg	14	n.b.
Chlorid	%	66	54,4
Sulfat*	mg/kg	1100	8700
Karbonat	mg/kg	< 500	< 100–1100
Fluorid	mg/kg	< 200	< 200
Nitrat-N	mg/kg	< 50	90,3–139,7
Cyanid*	mg/kg	1,5	4,5–7,2
PCDD-TE BGA	ng/kg	< 2,0	0,06–4,60
PCDD-TE BlmSchV	ng/kg	2,5	0,44–4,90

* Veränderungen korrelieren mit geringen Unterschieden bei den Fällungs- und Abscheidungsprozessen.

Bezug auf Trockensubstanz, n.b. = nicht bestimmt

**Tabelle 6:
Mischsalzzusammensetzung**

Hochtemperaturvergasung in Kombination mit der Direkteinschmelzung gelingt.

In Tabelle 9 sind die aus einer Tonne Abfall gewonnenen Produktmengen in kg angegeben. Mit den darin enthaltenen Elementenkonzentrationen (Zeile C in mg/kg Produkt) wurden die jeweiligen Produktfrachten (Zeile F in g/Mg Abfall) errechnet. Diese Werte führen nach Summation aller elementspezifischen Produktfrachten zu Elementmengen, die den Literaturwerten gegenübergestellt werden. Da die Streuungen bereits bei Hausmüllangaben (Fracht eines Elementes in g/Mg Abfall) sehr hoch sind, wurden zusätzliche Angaben zu Shredderabfällen, Sperrmüll, Trockenstabilat und Klärschlamm-trockensubstanz beigefügt. Daraus wird insgesamt deutlich, dass die ermittelten Frachten aus dem THERMOSELECT-Prozess sich widerspruchsfrei einordnen.

Zur Darstellung der „Senken“ für einzelne Elemente wurden deren prozentuale Verteilung in den Produkten in den Tabellen 10 und 11 sowie den Bildern 6 und 8 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Summe eines bestimmten Elementes bei allen Produkten 100% gesetzt wurde.

Die gebildeten Mineralstoffe binden erwartungsgemäß relativ hohe Anteile von As, Cr, Cu, Pb, Sb, Fe, Ni und Mn. Die Elemente Cd, Zn und Hg werden darin anteilig zwischen 10 und ca. 50 % gebunden. Außerdem wurden As, Cd, Pb und Hg im Schwefelkonzentrat mit Werten von 20–50 % nachgewiesen. Insbesondere durch das H₂S-Potential und durch ca. pH 7 bei der H₂S-Oxidation zu Schwefel bestehen besonders günstige Bedingungen zur Abscheidung von Metallsulfiden. Wegen des guten Sorptionsvermögens des abgeschiedenen Kohlenstoffs werden vor allem Sulfide von Cd, As, Pb, Zn und Hg auch gut gebunden. Im Zinkkonzentrat werden ca. 60 % des Zinks mit dem Hauptanteil des Cd (55 %) abgeschieden, während Pb, As und Ni unterhalb 5 % bleiben.

Der Transfer von Schadstoffen in die Produkte Mischsalz, gereinigtes Prozesswasser und Abgas nach Synthesegasverbrennung ist praktisch zu vernachlässigen, also irrelevant (vgl. Bild 6 und 8).

Die insgesamt von THERMOSELECT erstellten Daten besitzen eine hohe Reproduzierbarkeit bereits über einen Zeitraum von ca. 10 Jahren, beginnend in Fondotoce bis zu den Entsorgungsanlagen in Karlsruhe oder Chiba (vgl. Tabellen 3 bis 8).

In Tabelle 11 wurden die Angaben über die sich in den Endprodukten reproduzierbar einstellenden Konzentrationen der Schwermetallelemente zusammengefaßt und gegenübergestellt.

Bild 8 vermittelt die Übersicht mittlerer Schwermetall-Spuren-Verteilungen in den Endprodukten des THERMOSELECT-Verfahrens.

Aus gemessenen Konzentrationen wurden für alle Endprodukte die Summen angegeben, die im Zusammenhang mit den pro Tonne Abfall erzeugten Endproduktmengen die wesentlichen Schwermetallfrachten bestimmen. Damit ist der Verbleib der im behandelten Abfall ursprünglich enthaltenen Schwermetalle belegt.

Es ist gut erkennbar, dass in den umweltrelevanten Endprodukten „Abgas“ und „Wasser“ (gereinigtes Wasser für Kühlzwecke, welches nach Verdampfung erst in

Parameter	Dimension	Karlsruhe 2002	Chiba	Fondotoce 1994/1997
Trockensubstanz	%	52,8–72,9	68,9	55,9–64,8
TOC (Feststoff)	%	10,0–19,0	n.b.	11,6–21,4
Schwefel	%	22,7–49,4	67,8	35,2–58,8
Eisen	%	1,1–2,6	4,14	n.b.
Blei	%	1,14–5,84	0,2366	0,18–2,95
Zink	%	1,74–5,42	0,54	0,32–0,75
Quecksilber*	mg/kg	137–180	108	4,9–11,7
Arsen	mg/kg	< 56–145	12	5–160
Cadmium	mg/kg	880–1312	131	n.b.
Thallium	mg/kg	< 6,0–94,4	n.b.	< 0,5–4,7
Selen	mg/kg	< 5–< 20	n.b.	< 1
Fluorid	%	< 0,01–0,12	0,02	0,02–0,05
Chlorid	%	3,3–5,9	0,73	0,53–2,48
Bromid	%	< 0,01–< 0,1	n.b.	< 0,02–0,04
Cyanid l.f.	mg/kg	5,7–13,6	n.b.	n.b.
Cyanid ges.*	mg/kg	647–5179	n.b.	570–620
PCDD-TE BGA	ng/kg	4	0,35	1,5–3,0
PCDD-TE BlmSchV	ng/kg	5	n.b.	1,6–2,8
Heizwert	kJ/kg	5050–6825	n.b.	n.b.
Flammpunkt	°C	>100	n.b.	n.b.
Mineralstoffe/Salze (nach Veraschung)	%	26,1–38,3	13,3	27,4–40,1
Silicium	%	0,1–0,3	0,39	0,41–1,99
Aluminium	%	0,038–0,797	0,24	0,15–1,84
Titan	%	0,03–0,05	n.b.	0,025–0,140
Eisen*	%	3,8–7,9	n.b.	8,46–27,2
Calcium	%	0,24–0,99	0,74	0,19–1,52
Magnesium	%	0,05–0,15	0,08	< 0,1
Natrium	%	6,2–18	0,47	17,6–44,0
Kalium	%	5,03–7,33	0,27	0,72–2,46
Phosphor (aus Phosphat)	%	< 0,01–0,082	0,08	0,30–1,18
Schwefel (aus Sulfat)	%	7,05–13,6	n.b.	6,2–15,8

* Veränderungen korrelieren mit geringen Unterschieden bei den Abscheidungsbedingungen. Bezug auf Trockensubstanz, n.b. = nicht bestimmt

Tabelle 7:
Zusammensetzung des aus der H₂S-Oxidation mit Fe(III)-Komplex (SULFEROX) abgeschiedenen Schwefels

die Atmosphäre gelangt. Die aufkonzentrierten Spuren werden in die Prozeßwasserreinigung zurückgeführt) nur noch extrem geringe Spuren nachweisbar sind.

Im Mischsalz sind die geringen Schwermetallspuren sowohl bei der industriellen Nutzung als auch bei einer Einlagerung z. B. in Salzstöcke irrelevant.

Parameter	Dimension	Karlsruhe 2002	Chiba	Fondotoce 1994/1997
Trockensubstanz	%	14,5–19,1	16,7	15–19,3
C _{ges.}	%	< 2	1,19	0,1
Zink	%	25,1–37,0	39,6	22,0–33,0
Calcium	%	5,2–11,0	4,00	7,72
Aluminium*	%	1,31–1,67	2,12	3,64
Blei	%	0,58–1,04	0,5506	0,13–1,09
Eisen*	mg/kg	0,21–0,63	1000	494
Arsen	mg/kg	< 28–< 46	< 10	< 1
Cadmium	mg/kg	1830–3355	724	308–2400
Chrom ges.	mg/kg	< 32–< 43	< 100	< 1–65
Kupfer*	mg/kg	< 28–< 43	800	542
Quecksilber	mg/kg	< 13–< 23	1,58	0,1–131
Nickel	mg/kg	361–677	400	24–1710
Antimon	mg/kg	< 30–< 46	300	6–180
Zinn	mg/kg	< 7,6–11	< 100	7–27
Thallium*	mg/kg	29,4–48,0	n.b.	0,5–5,0
Chlorid*	%	< 3,2	5,06	1,8–8,9
Fluorid*	%	n.b.	1,67	1,3–6,37

* Veränderungen korrelieren mit geringen Unterschieden bei den Fällungs- und Abscheidungsbedingungen; Müllheterogenitäten sind nicht ausschließbar.
Bezug auf Trockensubstanz, n.b. = nicht bestimmt

Tabelle 8:
**Zusammensetzung
des erzeugten Zink-
konzentrates**

Zusammenfassung und Ausblick

Die Hochtemperaturbehandlung von Abfällen mit dem THERMOSELECT-Verfahren führt unterbrechungslos zur Synthesegasbildung und Direkteinschmelzung der nicht vergasbaren anorganischen Bestandteile. Nach der Schockkühlung sowohl des Rohsynthesegases als auch der ablaufenden Schmelzen entstehen insgesamt wiederverwertbare Produkte mit einer sich reproduzierbar einstellenden bekannten Zusammensetzung.

Weder die Heterogenitäten des Abfalls noch die Rückführung von Zwischenprodukten aus der Gasreinigung in den thermischen Prozess führen zu Eigenschaftsänderungen der durch den Hochtemperatur-Recycling-Prozess gewonnenen Produkte. Durch die im Entsorgungsbetrieb in Japan und Deutschland befindlichen Anlagen ist die großtechnische Umsetzung des THERMOSELECT-Verfahrens erfolgreich abgeschlossen worden (vgl. Bild 7). Über die 11/2002 entstandenen neuen Ergebnisse des Zusatzes von ca. 45 % Shredderleichtfraktion (ca. 55 % Hausmüll) wird später berichtet.

Sowohl die umfassende Ökobilanz als auch die gekoppelte Stoff- und Energiebilanz belegen den bedeutenden Beitrag des THERMOSELECT-Verfahrens zur Umweltentlastung bei der thermischen Abfallverwertung [4].

Für die erweiterte Anwendung des THERMOSELECT

Verfahrens ist die wirtschaftliche Nutzung der gewonnenen Produkte von großer Bedeutung. Neben der konventionellen Nutzung des Synthesegases zur Wärme-, Dampf- oder Stromgewinnung ergeben sich neue, zukunftssträchtige Anwendungsmöglichkeiten. Zu diesen gehören:

- ◆ die Abtrennung des Wasserstoffs und seine Nutzung für Fahrzeugantriebssysteme, z. B. für wasserstoffangetriebene Müllsammelfahrzeuge
- ◆ die „kalte Verbrennung“ der Synthesegasbestandteile in Brennstoffzellen für eine emissionsarme Energiegewinnung
- ◆ die Einbeziehung des Synthesegases in die chemische Synthese von beispielsweise Methanol u. a. organischen Grundstoffen bzw. von Ammoniak als Ersatz für fossile Rohstoffe.

Das gewonnene Mineralstoffgranulat ist geeignet u. a. als

- ◆ Kiesersatz (bis zu 50 %) bei der Beton- und Mörtelherstellung
- ◆ Zuschlagmaterial im aufgemahlenern Zustand (bis zu 20 %) für die Zementherstellung
- ◆ Strahlmittel zur Metallreinigung anstelle von Steinkohleschmelzkammergranulat
- ◆ Grundstoff für die Herstellung von Mineralfasern und porösen Leichtbaustoffen.

Die Nebenprodukte Mischsalz, Schwefel und Zinkkonzentrat sind als „Rohstoffverschnitt“ in konventionellen Industriebereichen nutzbar.

Der Umfang der industriellen Nutzung hängt entscheidend davon ab, in welchem Maße eine erweiterte Ressourcenschonung erforderlich wird und welche Kostenoptimierung hinsichtlich des Transportes und der weiteren stofflichen Verwertung der gewonnenen Produkte zweckmäßig erscheint.

Lizenznehmer von THERMOSELECT sind:

- ◆ KAWASAKI STEEL CO. – Tokio/Japan
- ◆ DAEWOO E & C Co. Ltd. – Seoul/Korea
- ◆ EnBW Energie Baden-Württemberg AG – Karlsruhe/Deutschland
- ◆ AGR Abfallentsorgungs-Gesellschaft Ruhrgebiet mbH – Essen/Deutschland.

Literaturangaben

- [1] R. Stahlberg, Abfallvergasung und -einschmelzung unter Einsatz von Sauerstoff im geschlossenen System, Müll und Abfall, Beiheft 31, ISBN 3 503 03628 8, Berlin, 1994, pp. 77–81.
R. Stahlberg, Großtechnischer Anlagenbetrieb in Fondotoce, Müll und Abfall, 26 (11) 1994, pp. 754–757.
- [2] THERMOSELECT-Verfahren zur Ent- und Vergasung von Abfällen, ISBN 3-924511-47-0, Berlin, 1994, 213 pages.
- [3] THERMOSELECT; Der neue Weg, Restmüll umweltgerecht zu behandeln, ISBN3-9803665-4-5, Verlag Carl Goerner, Karlsruhe 1995, 238 pages.
- [4] F. Steiger, R. Stahlberg, Ökobilanzen für die thermische Abfallbehandlung – THERMOSELECT und Rostfeuerung, Abfallwirtschaftsjournal 7/1995, pp. 232–245.
- [5] R. Stahlberg, THERMOSELECT Energie- und Rohstoffgewinnung aus ökologischer Sicht, Wasser und Boden 11/1996, pp. 24–30.
- [6] B. Calaminus, H. Fiedler, R. Stahlberg, Technological Measures to Prevent Formation of Chloroorganics in Thermal Waste Disposal, DIOXIN 97, Indianapolis, Indiana USA, ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, Vol. 31 (1997), pp. 354–359.
- [7] R. Stahlberg, B. Calaminus, Eigenschaftsverbesserung von festen Rückständen thermischer Abfallbehandlung mit besonderer Berücksichtigung der kontroversen Debatte Aschen oder glasartige Mineralstoffe, Abfallwirtschaftsjournal 3, 1998, 7 pages.

Produkte Vergleichswerte	Menge [kg/Menge]	Elementkonzentrationen (C) in mg/kg Produkte und Elementfrachten (F) in g/Mg Abfall										
		As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Sb	Fe	Ni	Mn	Hg
Mineralstoffe	224	C 3,7-6,4	5,5-6,4	966-1758	1366-2669	233-706	914-1472	22-47	99000-110000	54-187	1128-1425	2,5-3,0
		F 0,86-1,43	1,23-1,43	216-394	306-598	52-158	205-330	4,93-10,5	22200-26400	12,1-41,9	253-319	0,56-0,67
Schwefel	2,8	C 0,16-0,41	<56-145 2,46-3,67	880-1312 o.A.	o.A.	o.A.	11400-58400 48,7-151,8	17400-54200 o.A.	o.A.	~40000 o.A.	o.A.	o.A. 137-180 0,38-0,50
Zink-Konzentrat	1,9	C <28-46	1830-3355	<32-43	<28-43	5800-10400	251000-371000	<30-46	0,21-0,63	361-677	o.A.	<13-23
		F 0,05-0,09	3,48-6,38	<0,06-0,08	<0,05-0,08	11,2-19,76	477-703	<0,06-0,09	0,0004-0,0012	0,69-1,29	o.A.	0,025-0,044
Mischsalz	19,2	C 0,2	<1	<4	<4	6	15	1	11	<4	<3	<0,1
		F 0,004	<0,02	<0,08	<0,08	0,115	0,288	<0,02	0,211	<0,08	<0,06	<0,002
Wasser	600	C <0,0352	<0,0054	<0,0149	<0,025	0,048-0,098	0,014-0,42	o.A.	o.A.	<0,0157	o.A.	<0,0728
		F <0,021	<0,003	<0,009	<0,015	0,029-0,059	0,008-0,252	o.A.	o.A.	<0,009	o.A.	<0,044
Abgas	2500	C <0,01	0,002-0,001	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,002-0,007
		F <0,025	<0,003	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	0,005-0,018
THERMOSELECT	F	<1,09-1,98	<7,2-11,5	<216-394	<306-598	95-341	731-1185	5,04-10,66	22300-26500	12,88-43,28	253-319	1,02-1,28
[15-19] Vergleich	F	1-20	1-50	20-3000	50-2000	100-2000	300-6500	o.A.	3300-100000	17-870	137-2000	0,2-1,4
[20] Shredder	F	6,3-43,3	12,3-59,1	81-446	4190-37200	844-1710	2160-6460	<2-226	o.A.	43-278	o.A.	0,2-1,7
20] Sperrmüll	F	1,9	0,8-0,9	25,5	134	143	479	o.A.	o.A.	4,8	o.A.	<0,2-0,27
[20] Trockenstabilat	F	5,3	0,7	62	213	108	1130	o.A.	o.A.	168	o.A.	0,4
[21] Klärschlamm (TS)	F	2,6-25	1,6-21	19,6-1200	87,9-860	52-124	657-2500	1,8-10	o.A.	94-340	74-260	1,6-4,7
[15] Reimann u.a.	F	1	1-33	30-2760	60-2080	390-1830	470-6530	o.A.	36000-46000	o.A.	o.A.	0,5-11
[15-19] Vergleich	F	(4)	(2)-15	~250	200-600	430-1200	1000-2000	o.A.	o.A.	(80)	o.A.	4-5
[16] Braungart u.a.	F	3	3-12	20-880	120-780	600-2000	440-2300	o.A.	10000-100000	o.A.	o.A.	0,3-14
[17] Born u.a.	F	4-20	5-50	100-3000	100-1600	100-2000	300-3000	o.A.	o.A.	17-870	o.A.	0,4-10
[18] UBA (1983)	F	o.A.	3-5	o.A.	178-296	178-639	456-613	o.A.	3294-4859	o.A.	137-200	0,4-1,1
[19] Kost (1999)	F	o.A.	2-20	20-880	50-800	180-2000	440-2300	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	0,23-11,4
o.A. = ohne Angabe												

Tabelle 9:
Emissionsbeiträge
einzelner Elemente
in den Endprodukten
einer THERMO-
SELECT-Anlage und
Vergleichswerte

PYROLYSE THERMOSELECT

Tabelle 10:
**Elementverteilungen
in den Endprodukten
des THERMOSELECT-
Verfahrens**

Endprodukte	Schwermetalle (alle Angaben in Masseprozenten)										
	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Sb	Fe	Ni	Mn	Hg
Mineralstoffe	72,2	12,4	99,9	99,9	46,3	27,8	98,5	99,6	96,8	99,9	52,3
Schwefel	20,7	31,9	o.A.	o.A.	47,9	12,8	o.A.	0,4	o.A.	o.A.	39,2
Zinkkonzentrat	4,5	55,5	< 0,1	< 0,1	5,8	59,3	0,8	<< 0,1	3,0	o.A.	3,4
Mischsalz	0,2	< 0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	<< 0,1	0,2	<< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,2
Wasser	1,1	< 0,02	<< 0,1	<< 0,1	<< 0,1	<< 0,1	o.A.	o.A.	<< 0,1	o.A.	3,4
Abgas	1,3	< 0,2	<< 0,1	<< 0,1	<< 0,1	<< 0,1	0,5	<< 0,1	<< 0,1	<< 0,1	1,4

[8] B. Calaminus, R. Stahlberg,
Continuous in-line gasification/vitrification process for thermal waste treatment: process technology and current status of projects, Waste Management 18/1998, pp. 547-556.
[9] B. Calaminus, R. Stahlberg,
Thermal Waste Treatment: A better approach, CHEMTECH, 10/1998, pp. 40-46.

[10] J. Schrickel, T.P. Wolf, F. Dröscher, M. Fleischhauer,
Umweltverträglichkeitsprüfung im Genehmigungsverfahren nach dem Bundesemissionsschutzgesetz für eine thermische Abfallbehandlungsanlage, VGB Kraftwerkstechnik, 3/1998, pp. 86-99.
[11] C. Heermann, F.J. Schwager, K.J. Whiting,
Juniper Consultancy Services Ltd., Pyrolysis & Gasification: a Worldwide Technology & Business Review, Vol. 2,

Mittlere Schwermetall-Spurengehalte und deren Summe (mg/kg) in den Endprodukten der THERMOSELECT-Anlage

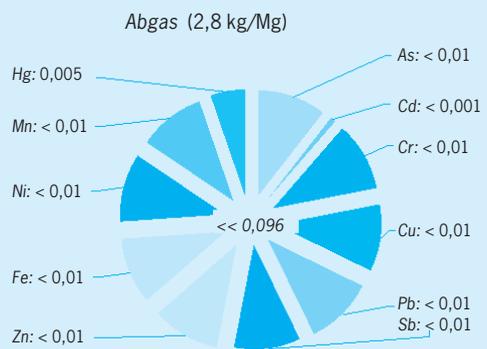
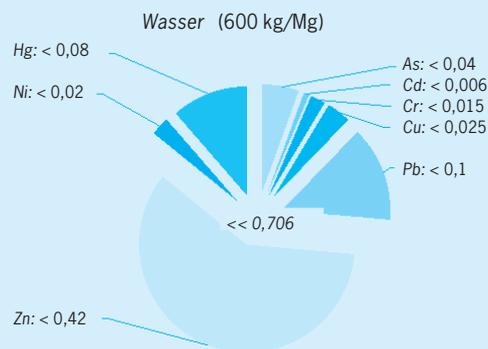
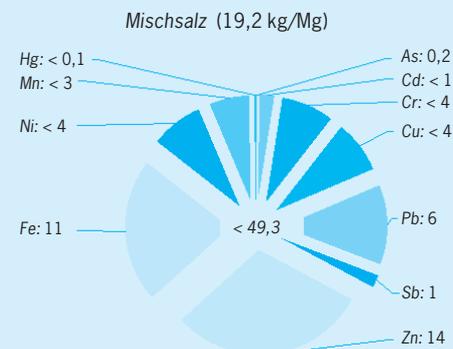
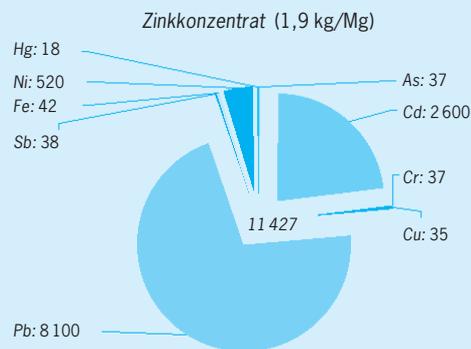
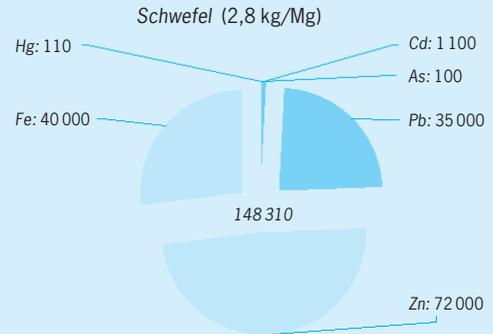
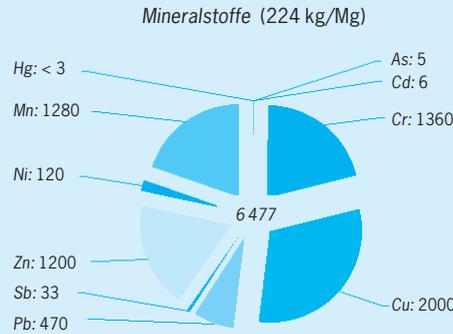


Bild 6:
Mittlere Schwermetall-Spurengehalte in mg/kg in den Endprodukten des THERMOSELECT-Verfahrens mit Angaben der Gesamtmenge aller Schwermetalle pro kg eines Produktes sowie zur entstehenden Produktmenge in kg pro Mg Abfall (vgl. Tabellen 9 bis 11).

Endprodukte	Schwermetalle (alle Angaben in mg/kg)										
	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Sb	Fe	Ni	Mn	Hg
Mineralstoffe	5	6	1360	2000	470	1200	33	100000	120	1280	< 3
Schwefel	100	1100	o.A.	o.A.	35000	72000	o.A.	40000	o.A.	o.A.	110
Zinkkonzentrat	37	2600	37	35	8100	310000	38	42	520	o.A.	18
Mischsalz	0,2	< 1	< 4	< 4	6	15	1	11	< 4	< 3	< 0,1
Wasser	< 0,04	< 0,006	< 0,015	< 0,025	< 0,10	< 0,42	o.A.	o.A.	< 0,02	o.A.	< 0,08
Abgas	< 0,01	< 0,001	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,005

Tabelle 11:
Mittlere Elementkonzentrationen in den Endprodukten einer THERMOSELECT-Anlage

Bild 7:
THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe. Müllanlieferung durch Lkw und Bahn



ISBN 0-9534305-6-1 (resp. - 8 - 8) and J.K. Whiting, The Market for Pyrolysis & Gasification of Waste in Europe, 1997/1999.

[12] H. Mucha, R. Stahlberg, Betriebsergebnisse der THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe (Verfahrensbeschreibung – Anlagenkonfiguration – Marktperspektiven), VDI-Bildungswerk BAT- und preisorientierte Dioxin-/Gesamtemissionsminimierungstechniken 2000, Seminar 43-59-12, 14. u. 15. 9. 2000, München.

[13] W. Knorr, B. Hentschel, C. Marb, S. Schädel, M. Sverov, O. Vierle, J.P. Lay, Rückstände aus der Müllverbrennung, Erich Schmidt Verlag, ISBN 3 203 04858 8, Berlin 1999.

[14] VDI-Richtlinie 3460, Emissionsminderung Thermische Abfallbehandlung, Kommission Reinhaltung der Luft im VDI- und DIN-Normenausschuss, Ausschuss Abfallverbrennungsanlagen, März 2002.

[15] D.O. Reimann, H. Hämmerli, Verbrennungstechnik für Abfälle in Theorie und Praxis, Bamberg, 1995, Schriftenreihe Umweltschutz.

[16] M. Braungart, B. Gallenkemper, Bewertung des Einsatzes von Sekundärbrennstoffen EP 1-2/2000, S. 31-33.

[17] M. Born, T. Triebe, D. O. Reimann, TU Bergakademie Freiberg, IEC-Ergebnisbericht, Untersuchungen zum Einfluss von Betriebsparametern thermischer Abfallbehandlungsanlagen auf die Schlackequalität und -zusammensetzung, Schriftenreihe SIDAF 6/2000.

[18] Umweltbundesamt, Chemische Analyse von Hausmüll, Erich-Schmidt-Verlag, Berlin, 1983.

[19] T. Kost, Seminar Thermische Abfallbehandlung, TU Dresden, 1999, S. 14.

[20] Abfallbehandlung Nord GmbH, IHKW Bremen, Chemische Analysen von Shredderleichtfraktionverwertung, Shredderleichtfraktion, Sperrmüll.

[21] K. J. Thomé-Kozmiensky, Kreislaufwirtschaft, ISBN 3-924511-80-2, EF-Verlag, Berlin, 1994, 1/52.

[22] E. Thomanetz, Das Märchen von der repräsentativen Abfallprobe, Müll und Abfall 3/2002, S. 136-142.

[23] R. Stahlberg, W. Kaiser, B. Kaiser, S. Kutzmutz, THERMOSELECT-Hochtemperaturrecycling von Abfällen im Einsatz, VDI-Seminar 435914, 19.-20.09. 2002, München.

Anschriften der Verfasser

Thermoselect S. A.,
Via Naviglio Vecchio 4
CH-6600 Locarno
Tel.: 0041-91-756 25 25
Fax: 0041 91 7562 526
email: info@thermoselect.ch

Dr. B. Hüvel
Thermoselect Südwest GmbH,
Hansastraße 50, D-76189 Karlsruhe

Prof. R. Stahlberg, Dr. W. Kaiser, Dr. B. Kaiser, Dr. Kutzmutz
Via Naviglio Vecchio 4
CH-6600 Locarno (Schweiz)

Dr. S. Kutzmutz
z. Zt. Hansastraße 50, D-76189 Karlsruhe

H. Marushima
Japanese Recycling Corporation
1 Kawasaki-cho
Chuo-ku
Chiba 260-0835 (Japan)

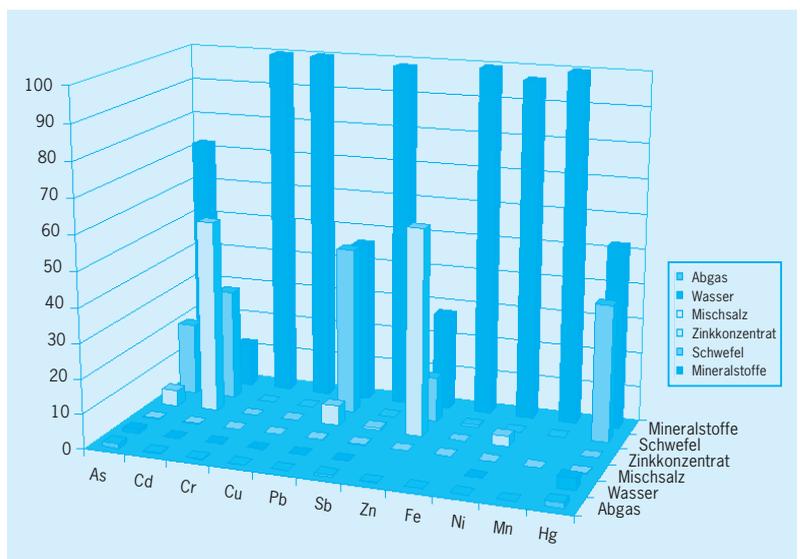


Bild 8:
Schwermetallanteile (Massenprozent) in den Endprodukten des THERMOSELECT-Verfahrens. Die Summe eines Elementes in allen Produkten entspricht 100% (vgl. Tabellen 9 und 10).