

THERMOSELECT-Hochtemperaturrecycling von Abfällen im Einsatz

Prof. R. Stahlberg, Dr. W. Kaiser, Dr. B. Kaiser, Dr. S. Kutzmutz
THERMOSELECT SA, 6600, Locarno, Schweiz

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].

Die Bemühungen zur Integration der Einschmelzung der Verbrennungsrückstände oder zur Einführung einer nachgeschalteten separaten Einschmelztechnik 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 hat demgegenüber einen neuen Weg gewählt, Abfälle umweltgerecht behandeln zu können. Durch eine unterbrechungslose 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 Hochtemperatur-Gleichgewichtszustände erreicht.

Durch Schockkühlung des Synthesegases mit Wasser unmittelbar nach der Hochtemperaturvergasung wird die Neubildung organischer toxischer Verbindungen („de-novo“-Synthese) verhindert. Die wesentlichen korrosionsfördernden Substanzen werden im Gegensatz zur Müllverbrennung dabei ausgewaschen und die nachfolgende Synthesegasreinigung wird entsprechend entlastet (Bild 2).

Aus dem Hochtemperaturprozesses werden mit dem Rohsynthesegas infolge der hohen Reaktionstemperaturen 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 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 und Eindampfung zur Mischsalzgewinnung.

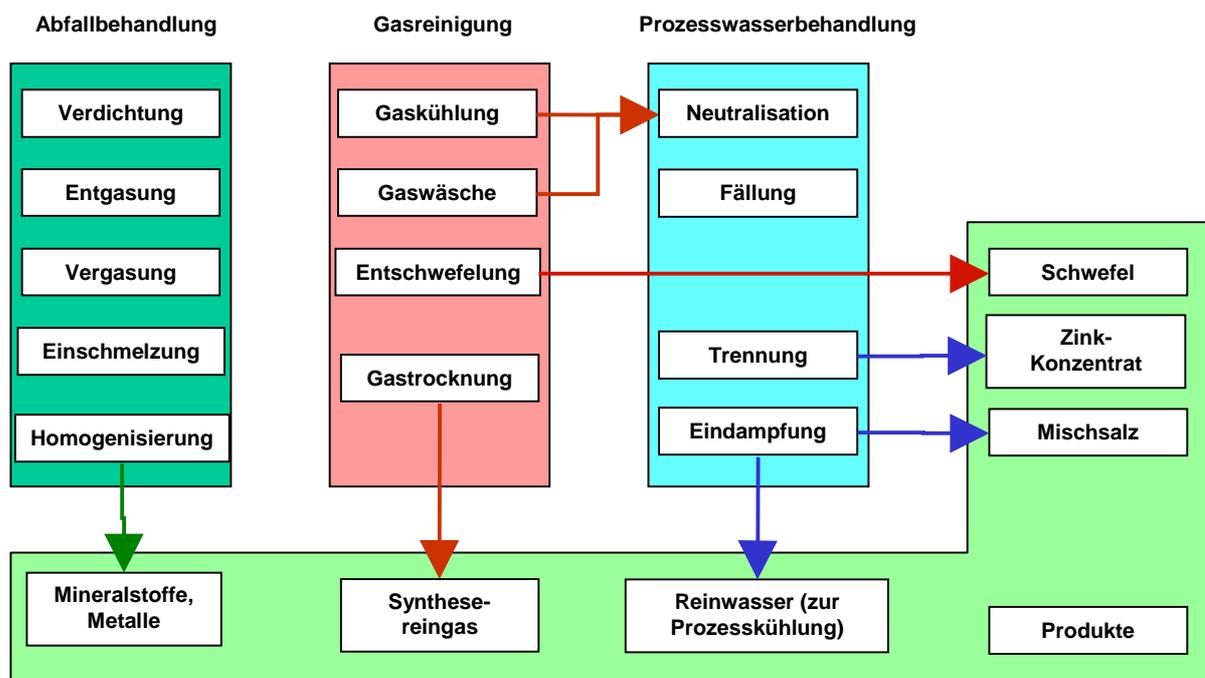


Bild 1: Unterbrechungslose Abfallverwertung zu industriell nutzbaren Produkten

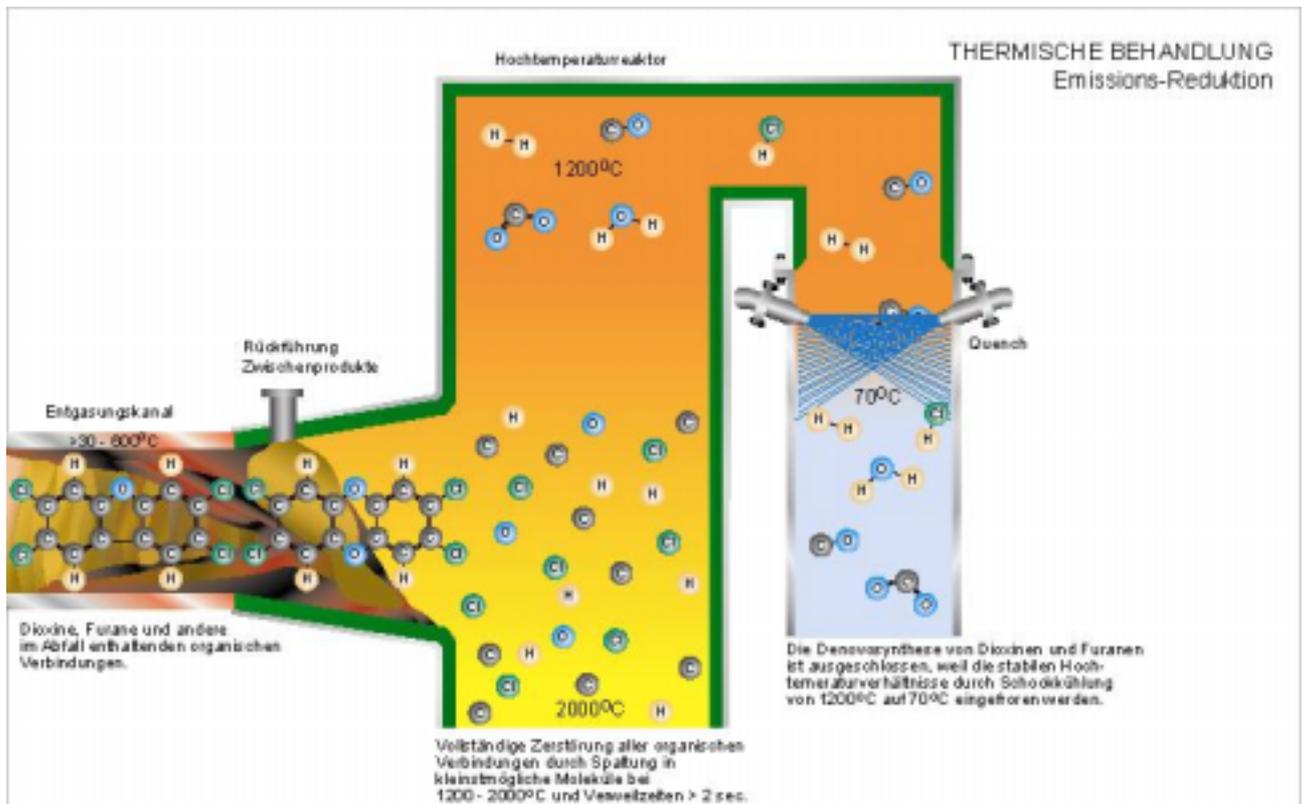


Bild 2: Verhinderung der „de-novo“-Synthese durch Schockkühlung des Synthesegases.

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.

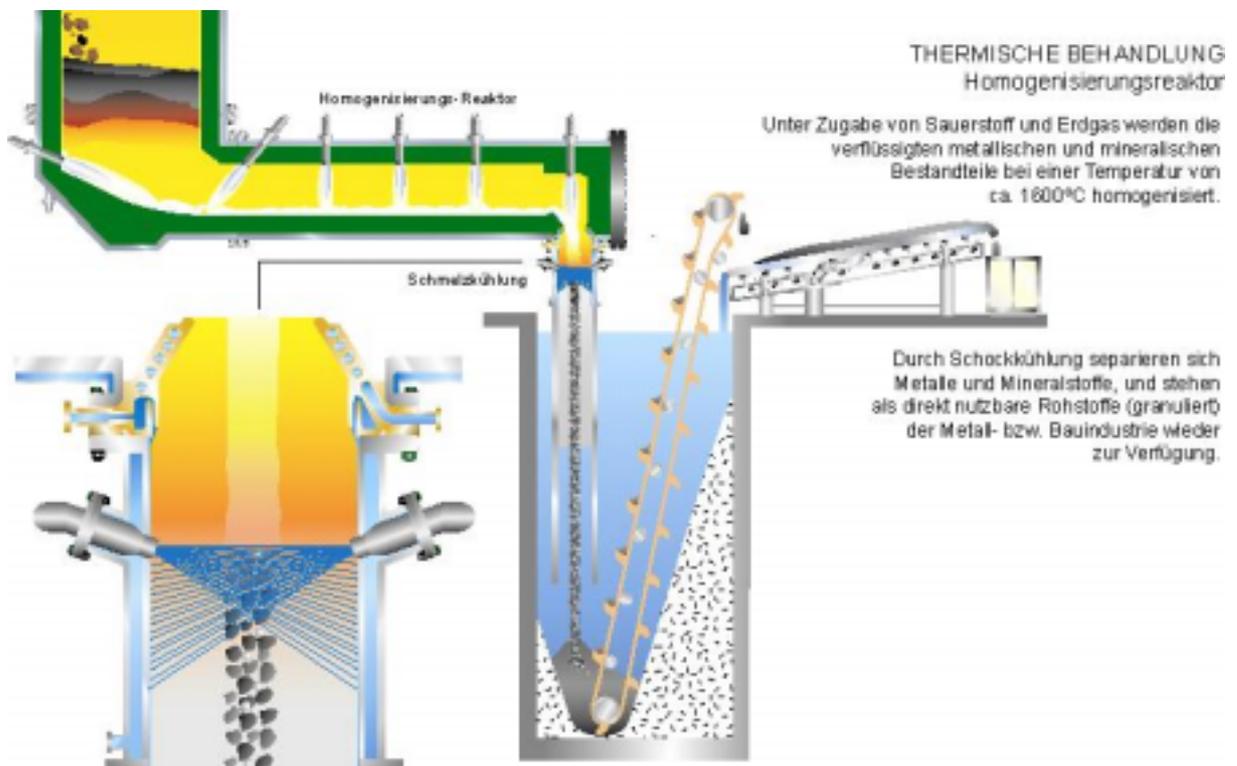


Bild 3: Homogenisierung der Schmelzen mit Granulatbildung und Granulattransport

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 befinden sich bereits eine weitere Anlage im Bau mit der erwarteten Inbetriebsetzung ab Anfang 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 Änderungsgenehmigung. Die ursprünglich erwartete, schnellere Markterweiterung in Europa ist durch die sehr hohen Genehmigungsansprüche und -auflagen bei der Ersteinführung 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. Eine einzelne Linie sollte kurzzeitig bis 12 Mg/h belastbar sein. Bei Dreilinienebetrieb wurde die Überlast auf max. 10,5 Mg/h und Linie begrenzt. Die Synthesegasnutzung erfolgt in einer Dampfkesselanlage mit einer maximal 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 Fernwärmeauskopplung bis 50 MW und eine Stromerzeugung von 12,7 MW. Ein Teil der produzierten Dampfmenge wird zur Beheizung der Eindampfanlage und zum Betreiben der Kältemaschine für die Synthesegaskühlung eingesetzt.

| 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 | 6311 ± 947 | 6810 ± 700 |
| - Anlage | 18933 ± 2340 | 20432 ± 2500 |
| Synthesegas (Nm ³) pro Mg | 725 ± 110 | 746 ± 110 |
| Synthesegasheizwert (MJ/Nm ³) | 7,2 ± 1,1 | 6,1 + 1,1 |
| Abfallheizwert (MJ/kg) | 9600 ± 1440 | ~ 9000 |
| Dampferzeugung | | |
| - Anlage (Mg/h) | 41,1 ± 6,6 | 43,3 ± 6 |
| - Pro Mg Abfall (kg) | 1602 ± 272 | 1580 ± 280 |
| - Pro Nm ³ Syn-Gas (kg) | 2,21 ± 0,25 | 2,12 ± 0,3 |
| Brennstoffherzeugung (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 | | |

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%.
- Aus einer durchschnittlichen 90%igen Linien- bzw. Anlagenauslastung im Zusammenhang mit dem geringen 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 und 105%-Durchsatz (10,5 Mg/Linie) 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.

Mit nachfolgender Tabelle 2 werden die aus zusammenhängenden Messperioden entnommenen Daten gegenübergestellt.

| Tabelle 2: Tagesmittelwerte der THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe im Normalbetrieb (*Bezug auf gesetzliche Probenahmezeit) | | | | | | |
|---|-----------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| Schadstoffkomponente | Grenzwert 17. BImSchV | Genehmigung 1996 | Messwerte 2000 | Messwerte 2001 | Messwerte 2002 | Mittelwerte |
| 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 |

Die effiziente Synthesegasreinigung führt erwartungsgemäß zu sehr geringeren Emissionswerten, die mit früheren Messungen in der THERMOSELECT-Anlage in Fondotoce (I) gut übereinstimmen. 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 hydrolisiertem COS entstandenes SO₂ nach der Verbrennung abzuscheiden.

Der ökologische Vorteil 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 offene Brennkammer mit Kamin als „Sonderlösung“ für die Karlsruher THERMOSELECT-Anlage durch eine geschlossene Brennkammer komplett zu ersetzen. Die Abgasreinigung erfolgt durch eine konventionelle saure und basische Wäsche mit anschließender Trockensorption. Mit dem für den nicht bestimmungsgemäßen Betrieb (50 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. Die Schockkühlung des Rohsynthesegases in Verbindung mit der nachfolgenden Gasreinigung sowohl im Normalbetrieb als auch bei nicht bestimmungsgemäßen Betriebszuständen, gehört zu den wesentlichen Vorteilen des THERMOSELECT-Verfahrens.

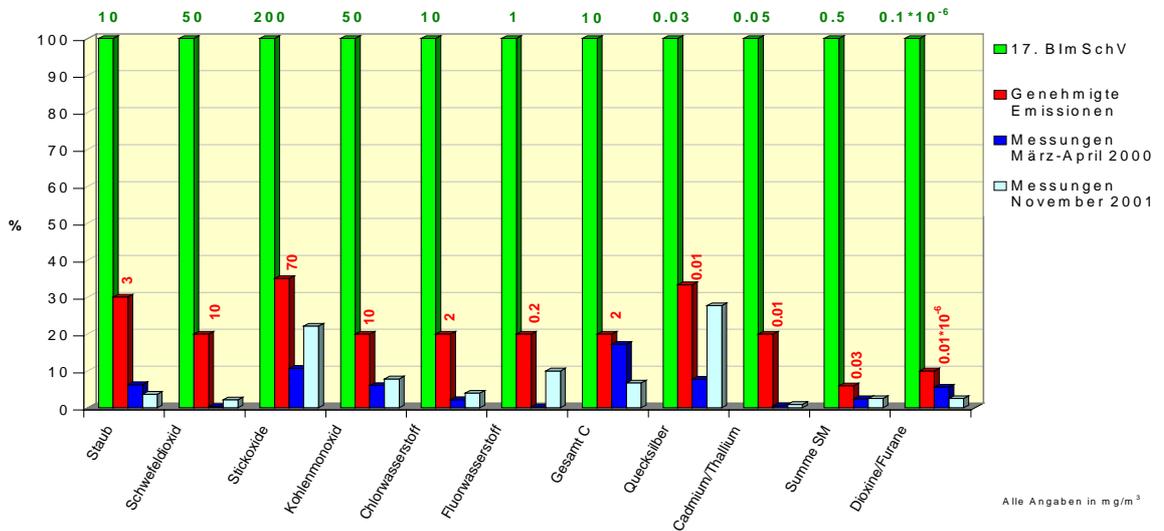


Bild 4: Emissionskonzentrationen der THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe (Normalbetrieb)

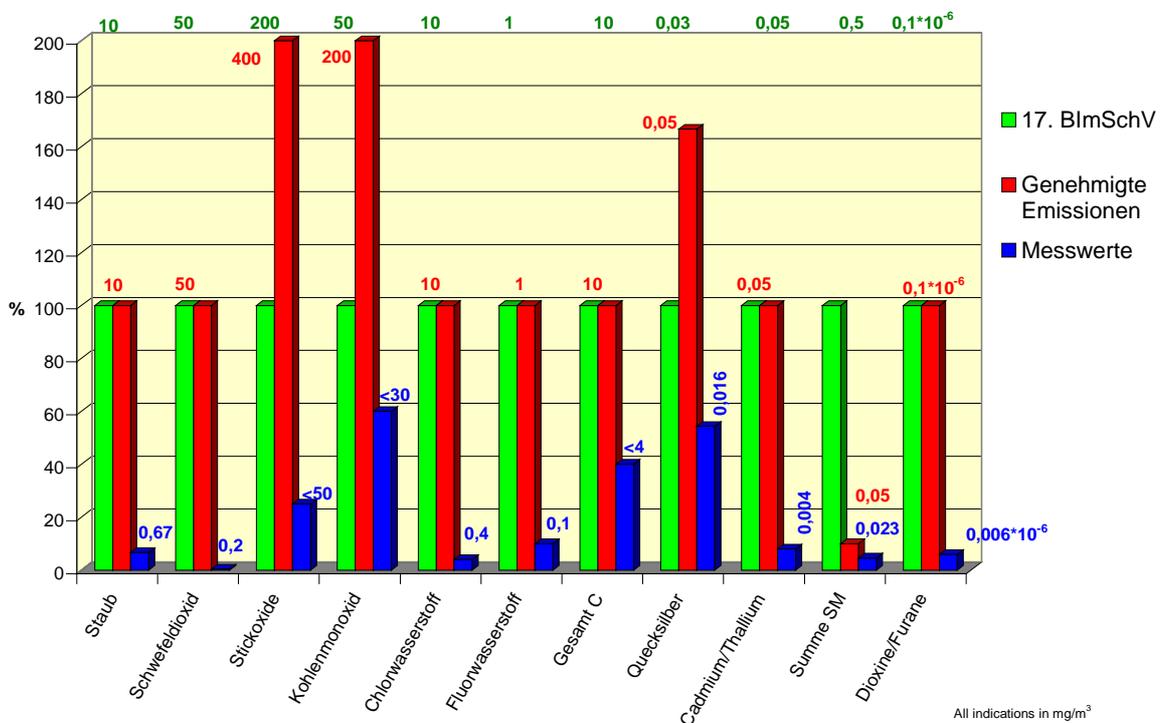


Bild 5: Emissionswerte nach Verbrennung des Rohsynthesegas in der neuen geschlossenen Brennkammer nach Abgasreinigung im Vergleich zu den Genehmigungsaufgaben sowie in Gegenüberstellung mit den Grenzwerten gem. § 5 der 17. BImSchV

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 (H_2 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 zu, mit Ausnahme der toxischen Filterstäube. Eingangs ist dargestellt worden, dass sich nachträgliche Einschmelzverfahren - 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 bedenklicher, abzulagernder Aschen und Schlacken. Eine Veränderung dieser Situation ist nicht absehbar.

Eine neue Situation entstand mit der integrierten Direkteinschmelzung der anorganischen Rückstände, wobei durch THERMOSELECT 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, der Anwendung von geeignetem Feuerfestmaterial und durch ausreichende Kühlung der am stärksten beanspruchten Bereiche gewährleistet. Zu diesen gehören die im unteren Bereich des Hochtemperaturreaktors vor jeder Sauerstoffanlage 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 Viskositäts erhöhungen 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 Mineralstoffsystem überführt werden. An der Phasengrenzfläche Mineralstoffschmelze/Gasphase ist im Homogenisierungsreaktor das Reduktionsvermögen (im wesentlichen $CO_2 - H_2O$ Atmosphäre) zu gering, um das Mineralstoffsystem beeinflussen zu können. An den relativ hohen Eisen- und Kupfergehalten 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.

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, Bimstein) deshalb vorbehaltlos industriell nutzbar (z.B. Rohstoffe für Beton, Straßenbau, Strahlmittel). Die nachfolgende Tabelle 3 enthält zusammengefasste, repräsentative Analysenergebnisse (Richtwerte) aus dem Anlagenbetrieb in Fondotoce im Vergleich mit Ergebnissen aus der Karlsruher THERMOSELECT-Anlage.

| Tabelle 3: Mineralstoffzusammensetzung und Eluatverhalten (DEV S4) im Vergleich | | | |
|--|-----------|------------------|------------------|
| <i>Zusammensetzung</i> | | <i>Karlsruhe</i> | <i>Fondotoce</i> |
| Parameter | Dimension | 2002 | 1994/1997 |
| TOC | % | 0,014 – 0,027 | <0,01 – 0,12 |
| Glühverlust | % | <0,1 – 0,82 | ~0,9 – 0,7 |
| Silizium | % | 16,2 – 19,4 | 18,7 – 21,0 |
| Eisen | % | 9,9 – 11,0 | 7,1 – 14,7 |
| Calcium | % | 8,9 – 10,6 | 8,86 – 10,0 |
| Aluminium | mg/kg | 3,11 – 3,63 | 5,3 – 11,1 |
| Mangan | mg/kg | 1128 – 1425 | 610 – 1600 |
| Arsen | mg/kg | 3,7 – 6,4 | <1 – 2 |
| Cadmium | mg/kg | 5,5 – 6,4 | <0,5 |
| Chrom ges. | mg/kg | 966 – 1758 | 755 – 3500 |
| Kupfer | mg/kg | 1366 – 2669 | 950 – 2000 |
| Quecksilber | mg/kg | 2,5 – 3,0 | 0,09 – 2 |
| Nickel | mg/kg | 54 – 187 | 30 – 91 |
| Blei | mg/kg | 233 – 706 | 97 – 645 |
| Antimon | mg/kg | 22 – 47 | <5 – 11 |
| Zinn | mg/kg | 83 – 244 | <5 – 100 |
| Thallium | mg/kg | 2 – 4,5 | <0,5 |
| Zink | mg/kg | 914 – 1472 | 320 – 530 |
| AOX | mg/kg | <1 | <0,01 |
| <i>Eluierungsverhalten</i> | | <i>Karlsruhe</i> | <i>Fondotoce</i> |
| pH | | 7,97 – 8,20 | 5,8 – 10,3 |
| Leitfähigkeit | µS/cm | 14 – 75 | 14 – 144 |
| DOC | mg/l | 0,6 – <1 | <15 |
| Cyanid l. fr. | mg/l | <0,01 – 0,04 | <0,01 |
| Chlorid | mg/l | 0,24 – 1 | 1 – 28 |
| Sulfat | mg/l | 0,6 – 1,6 | <1 – 8,2 |
| Quecksilber | µg/l | <0,2 | <20 |
| Arsen | µg/l | <0,4 – 0,8 | <10 |
| Kupfer | µg/l | 5 – 27 | 12 – 510 |
| Zink | µg/l | <20 – 66 | <5 – 22 |
| Cadmium | µg/l | <0,1 – <0,2 | <0,1 |
| Blei | µg/l | <1 – 32 | <10 – 20 |
| Nickel | µg/l | <2 – 17 | <5 – 200 |
| Chrom | µg/l | <0,5 – <1,0 | <5 |
| Zinn | µg/l | <5 | <1 – 20 |
| Antimon | µg/l | 5 – 15 | <10 |
| Thallium | µg/l | 0,5 – <0,8 | <10 |

Der Erfolg des Einschmelzvorganges wird auch 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 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.

| Tabelle 4: Vergleich ausgewählter Parameter der konventionellen Müllverbrennung (MVA) mit Ergebnissen von THERMOSELECT (TS) (Eingeklammerte Werte betreffen die Sonderabfallverbrennung) | | | | |
|---|------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--|
| <i>Parameter</i> | <i>Dimension</i> | <i>MVA Aschen</i> | <i>MVA Filterstäube</i> | <i>TS glasartige Mineralstoffe</i> |
| Gesamtmenge | kg/t Abfall | 200 – 350 (150 – 200) | 25 – 40 (25 – 35) | ~ 230 |
| C _{ges.} | % | 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 |
| <i>Eluierung:</i> | | | | |
| 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 |

Qualität der Nebenprodukte aus der Synthesegas- und Prozesswasserreinigung

Das umfangreiche und gesicherte Datenfeld zur THERMOSELECT-Anlage in Fondotoce (insbesondere im Zeitraum 1993 bis 1997) ermöglichte ein sicheres 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 Direkteinschmelzung (vgl. Synthesegas- und Mineralstoffqualität) sowie die Gewährleistung analoger Verfahrensschritte bei der Schadstoffabreicherung aus dem Synthesegas (vgl. Abgasreinheit) und bei den Fällungsgleichgewichten 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 der THERMOSELECT-Anlage Karlsruhe 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.

| Tabelle 5: Qualität des gereinigten Prozesswassers (n.b. = nicht bestimmt) | | | |
|---|------------------|---------------------------|--------------------------------|
| <i>Parameter</i> | <i>Dimension</i> | <i>Karlsruhe 2002</i> | <i>Fondotoce 1994/1997</i> |
| 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 |

| Tabelle 6: Mischsalzzusammensetzung (Bezug auf Trockensubstanz, n.b. = nicht bestimmt) | | | |
|---|------------------|---------------------------|--------------------------------|
| <i>Parameter</i> | <i>Dimension</i> | <i>Karlsruhe 2002</i> | <i>Fondotoce 1994/1997</i> |
| 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 BImSchV | ng/kg | 2,5 | 0,44 – 4,90 |

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

Tabelle 7: Zusammensetzung des aus der H₂S-Oxidation mit Fe(III)-Komplex (SULFEROX) abgeschiedenen Schwefels (Bezug auf Trockensubstanz, n.b. = nicht bestimmt)

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

* Veränderungen korrelieren mit geringen Unterschieden bei den Abscheidungsbedingungen.

**Tabelle 8: Zusammensetzung des erzeugten Zinkkonzentrates
(Bezug auf Trockensubstanz, n.b. = nicht bestimmt)**

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

* Veränderungen korrelieren mit geringen Unterschieden bei den Fällungs- und Abscheidungsbedingungen; Müllheterogenitäten sind nicht ausschließbar.

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 Abfall) 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 hinsichtlich 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].

Aus umfangreichen Analysendaten der reproduzierbar gewonnenen Endprodukte wurden die in Tabelle 9 dargestellten Elementverteilungen ermittelt. Die aus der gesamten Fracht eines Elementes in allen Endprodukten ermittelte Gesamtmenge wurde zu 100% gesetzt. Die hauptsächliche Senke für die Schwermetalle ist das Mineralstoffsystem mit gesicherten Eluierungseigenschaften. Einige Sulfide werden im Schwefelschlamm bzw. Zinkkonzentrat erwartungsgemäß abgeschieden.

| Tabelle 9: Elementverteilungen in den Endprodukten des THERMOSELECT-Verfahrens (alle Angaben in Masseprozent) | | | | | | | | | | | |
|--|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------|--------|--------|--------|-------|
| Endprodukte | Schwermetalle | | | | | | | | | | |
| | 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 |

Zusammenfassung

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 Produkten 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 Eigenschaftsveränderungen 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. Die erreichte Umweltentlastung ist durch reproduzierte Produktqualitäten, eine umfassende Ökobilanz und eine gekoppelte Stoff- und Energiebilanz herausragend.

Literatur

- [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.
- [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, 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-/ Gesamtmissionsminimierungstechniken 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.