

# Beprobung von heizwertreichen Fraktionen für die Qualitätssicherung bei der thermischen Verwertung

Erfahrungen aus der Anwendung der Normentwürfe CEN TC 292 bzw. TC 343

**Prochaska Michael\*, Schelch Michael\*\*, Claudia Hofer**

\*Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (IAE),  
Montanuniversität Leoben, Österreich

\*\*pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH, Niklasdorf, Österreich

## 1 Rahmenbedingungen

In Österreich ist mit 1.1.2004 die Deponieverordnung von 1996 (geändert 2004) mit dem Verbot der Deponierung von Siedlungsabfällen mit einem oberen Heizwert >6.000 kJ/kg TS in Kraft getreten. Trotz des Aufbaues zusätzlicher Anlagen zur thermischen Verwertung von Siedlungsabfällen, heizwertreichen Fraktionen aus der mechanischen und der mechanisch-biologischen Abfallaufbereitung sowie Reststoffen wird nach wie vor ein hoher Anteil in der Mitverbrennung (Zement u. Holzindustrie) eingesetzt.

Durch das breite Spektrum an Produktionsabfällen und heizwertreichen Fraktionen aus der MA/MBA kommt der Qualitätssicherung als Mittel auf dem Weg zur passenden Verwertungsschiene entscheidende Bedeutung zu, da die Schadstoffentfrachtung bisher nur durch Metallabscheidung und Abfallauswahl durchgeführt werden kann.

Einige nationale Umweltministerien und Interessensverbände haben Listen für die Beschränkung der Gehalte in Sekundärbrennstoffen (SBS) veröffentlicht, einige mit niedrigen Schwermetallgehalten und andere mit für Sekundärbrennstoff aus Siedlungsabfall erreichbaren (Zeschmar-Lahl, 2003). Der Nachweis für Chargen wird durch Qualitätssicherung mit teilw. automatisierter Probenahme und Analyse erbracht. Dabei warten die meisten Länder bei der Normung auf eine internationale Norm der CEN, insbesondere des Technischen Komitees (TC) 343 für „Solid Recovered Fuels“. Dieses baut in seiner Arbeit auf die des TC 292 auf, welche die Normung der die Probenahme von festen und pastösen Abfällen und Schlämmen bereits vor 3 Jahren in Angriff genommen hat. Mit verschiedenen Materialien (Mischkunststoff aus Haussammlung „gelbe Tonne“, Siebüberlauf MA/MBA, Flotat Altpapieraufbereitung, synthetische Kunststoffmischung) wurde die Anwendung der Norm der TC 292 für die Probenahme- und -planung von SBS verwendet und die abgeschätzten Probenahmefehler mit den erreichten Standardabweichungen verglichen.

Die österreichische Abfallwirtschaft strebt ein weiter verbessertes Management der Stoffströme an. Für die Schaffung einer verlässlichen Datenbasis dafür wird im Bereich

der Deponierung ab Herbst 2004 eine novellierte Deponieverordnung mit Bezugnahme auf die CEN TC 292 in Kraft treten. Letztere ist für die grundlegende Charakterisierung bereits in die österr. Norm zur Beprobung von Abfällen eingeflossen (ÖNORM S2123). Sekundärbrennstoffe sind damit noch nicht direkt einer derartigen Qualitätssicherung unterworfen, die Zeichen der Zeit und die Auflagen letzten genehmigten Anlagen lassen aber Ähnliches auch für die Kontrolle der Stoffströme bei der Mitverbrennung erwarten. Dabei ist zu beobachten, dass der Probenahmeaufwand steigt, aber der Analyseaufwand, zumindest gegenüber der Behörde, sinkt. Jedoch kommt es zu einer stärkeren Reglementierung der Probenahme selbst.

Nachfolgend werden zum Problemkreis der Probenahme nach CEN TC 292 einzelne Untersuchungen herausgegriffen und die Ergebnisse vorgestellt.

## **2 Untersuchungsziele**

- Vergleich von mit CEN berechneten und erreichten Standardabweichungen für Sekundärbrennstoffe (Papierflotat, MA/MBA-Siedlungsabfall, Folien aus der Baustellenabfallsortierung)
- Test von zwei Probenverjüngungsmethoden (Aufhäufen und Vierteln vs. Fraktionales Schaufeln (modifiziert))
- Erreichte Standardabweichungen im Ringversuch der ÖG-SET
- Verbrennungsversuch: Vergleich der Ergebnisse der produktionsbegleitenden Probenahme von Sekundärbrennstoff aus Siedlungsabfall mit den Ergebnissen der Stoffbilanz bei der Verbrennung

## **3 Grundlagen**

### **3.1 Grundlage - Die Normenvorschläge der CEN TC 292 und 343**

Bei dem von der CEN TC 292 und 343 verwendeten Ansatz handelt es sich um die idealisierte Betrachtung von binomial verteilten Charakteristika, wobei angenommen wird, dass die Messergebnisse bei wiederholten Bestimmungen Standardnormal verteilt sind. Nachstehend werden die zentralen Formeln kurz dargestellt.

### 3.1.1 Mindestmengen der Stichproben

Wenn das Größtkorn mehr als 3 mm beträgt, wird folgende Formel angewandt:

$$M_{inc} = 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot \rho \cdot D_{95}^3$$

$M_{inc}$	Mindestmenge der Stichproben in kg
$D_{95}$	Größtkorn (definiert als 95%-Perzentil) in mm
$\rho$	Schüttdichte des Materials in kg/m <sup>3</sup>

### 3.1.2 2.4 Mindestmenge der Sammelproben

Für die Ermittlung der Mindestmenge der Sammelprobe wird folgende Formel angewandt:

$$M_{sam} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot D_{95}^3 \cdot \rho \cdot g \cdot \frac{1-p}{CV^2 \cdot p}$$

$M_{sam}$	Mindestmenge der Sammelprobe in g
$D_{95}$	Größtkorn (definiert als 95%-Perzentil) in cm
$\rho^1$	Schüttdichte des Materials in kg/m <sup>3</sup>
$g$	Korrekturfaktor für die Korngrößenverteilung; da die Korngrößenverteilung des Materials nicht bekannt ist, wird hier üblicherweise von einem Richtwert ausgegangen
$p$	Anteil der Partikel, welche die zu untersuchende Charakteristik aufweisen. Da dieser Wert nicht bekannt ist, wird hier üblicherweise von einem Richtwert ausgegangen
$CV$	angestrebter Variationskoeffizient von $p$ in der Probe ausgedrückt als Bruch von 1

### 3.1.3 Anzahl der Sammelproben

Für die Ermittlung der Anzahl der zu nehmenden Sammelproben wird folgende Formel angewandt:

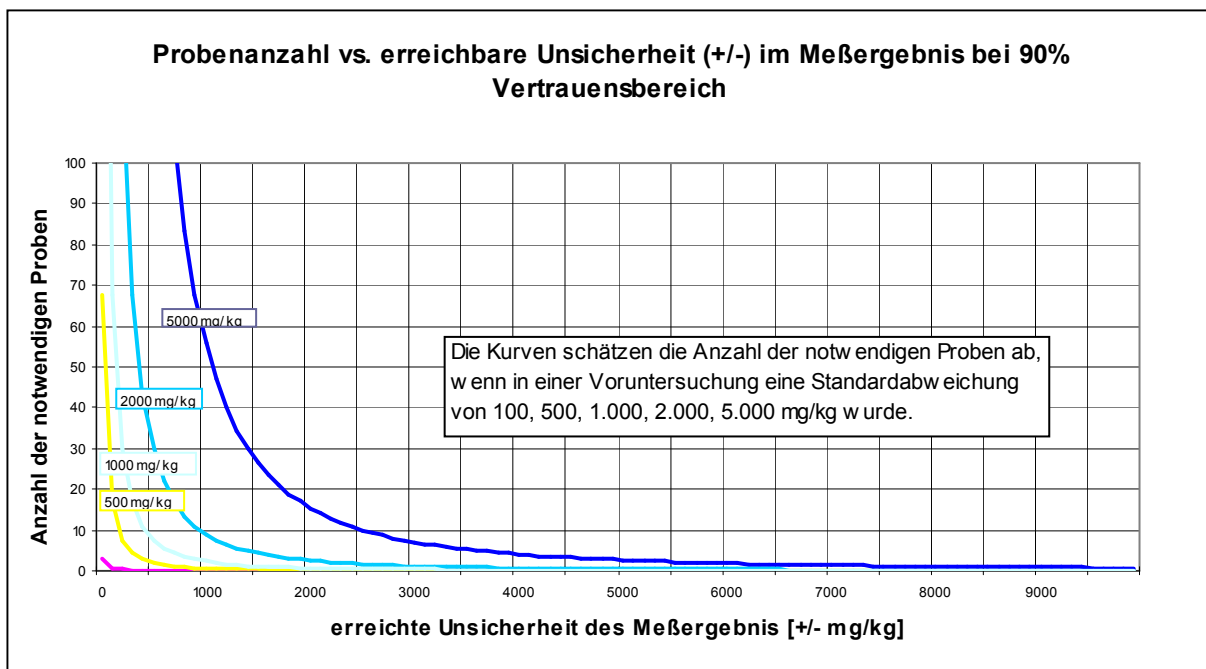
$$n = \left( \frac{u_p}{d} \right)^2 \cdot \underbrace{\left( \frac{\sigma_w^2}{m} + \sigma_b^2 + \sigma_a^2 \right)}_{\text{Gesamtstandardabweichung}}$$

Gesamtstandardabweichung

<sup>1</sup> Die CEN TC 292 verwendet hier die Dichte der Partikel. Da diese bei den betrachteten SRF nicht einheitlich ist, wurde die Schüttdichte verwendet. Die CEN TC 343 setzt an dieser Stelle  $s$  bzw.  $f$  (shape factor, form factor, Wert meist zw. 1 und 0,01) und die Partikeldichte ein. Partikeldichten für SRF sind 0,8-1,8, Schüttdichten zw. 0,08-0,3 g/cm<sup>3</sup>.

n	Anzahl der zu nehmenden Sammelproben
$u_p$	Perzentil der Standardnormalverteilung mit der Wahrscheinlichkeit p; p ist dabei gegeben durch: $p = 0,5 + C/200$ bei zweiseitiger Teststatistik
C	gewünschte statistische Sicherheit in %
d	gewünschte Genauigkeit in Konzentrationseinheiten
$\sigma_w$	Standardabweichung innerhalb einer qualifizierten Stichprobe in Konzentrationseinheiten
$\sigma_b$	Standardabweichung zwischen den qualifizierten Stichproben in Konzentrationseinheiten
$\sigma_a$	Standardabweichung der Analyse in Konzentrationseinheiten
m	Anzahl der Stichproben pro Sammelprobe

Nachstehend ist grafisch dargestellt (Abb. 1), wie sich dieser Zusammenhang auswirkt. So sind bei einer durch Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse erreichten Standardabweichung von 2.000 mg Cl/kg TS n=10 Proben nötig, um den Gehalt des Brennstoffs auf 1.000 mg Cl/kg TS präzise anzugeben. Weil Heizwert, Aschegehalt aber oft auch der Chlorgehalt eine Abrechnungsgröße für Sekundärbrennstoffe darstellen, ist dies für die Qualitätssicherung der Sekundärbrennstoffe, neben der Einhaltung von Schwermetallgrenzwerten, entscheidend.



**Abbildung 1: Anzahl der notwendigen Proben für eine gewünschte Präzision**

## 4 Vergleich Abschätzung und Analyse

### 4.1 Abschätzung des Probenahmefehlers

Mit der Korngröße des Materials, einer Abschätzung der Korngrößenverteilung, dem Gehalt je Parameter, den Probemengen und den Aufbereitungsschritten sowie einer Abschätzung des Anteils an Teilchen mit dem Analyten in der Matrix wurde der Probenahmefehler nach dem CEN TC 292 Entwurf für jeden Aufbereitungs- und Auswahl-schritt berechnet. Es handelt sich bei MA1 um den Siebschnitt einer mechanisch-biologischen Aufbereitungsanlage von 18-50mm nach 1 Woche Belüftung. Dieser wird einer Verwertung in einer Wirbelschicht zugeführt.

**Tabelle 1: Vorgaben und Annahmen für die Berechnung des Probenahmefehlers MA1**

statistischer Parameter	Siedlungsabfall	Zerkleinerung Doppelwellen	Probenaufb. Schneidmühle
	vorzerkleinert 18-50mm Schritt 1	zerkleinerer Schritt 2	Schritt 3
<b>Vorgaben bzw. Annahmen:</b>			
durchschnittliches Größtkorn (95-Perzentil) in mm	50	30	1
durchschnittliche Schüttdichte in kg/m <sup>3</sup>	300	300	150
Korrekturfaktor für Korngrößenverteilung	0,5	0,25	0,25
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (Richtwert)	0,02	0,02	0,02
gewählte Menge Sammelprobe in Liter	200	10	hängt von der Analyse ab
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Chlor	1,09%	1,09%	1,09%
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Kupfer	0,06%	0,06%	0,06%
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Cadmium	0,04%	0,04%	0,04%
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) GV	44,7%	44,7%	44,7%
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) HW o	28,3%	28,3%	28,3%

Für die einzelnen Aufbereitungsschritte stellt sich die Berechnung wie folgt dar:

<b>Siedlungsabfall vorzerkleinert 18-50mm</b> Größtkorn (95% Perzentil): 50 mm gewählte Menge der Sammelprobe: 200 Liter relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt: 2,0 % für Heizwert 1,4 % für GV 12 % für Chlor 53 % für Kupfer 67 % für Cadmium	relative Standardabweichung für alle Schritte: 3,6 % für Heizwert 2,6 % für GV 22 % für Chlor 103 % für Kupfer 129 % für Cadmium
<b>Zerkleinerung Doppelwellen zerkleinerer</b> Größtkorn (95% Perzentil): 30 mm gewählte Menge der Sammelprobe: 10 Liter relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt: 3,0 % für Heizwert 2,1 % für GV 18 % für Chlor 78 % für Kupfer 98 % für Cadmium	
<b>Entnahme von Analysenproben:</b> Größtkorn: 1 mm gewählte aufzubereitende Menge: abhängig vom Parameter (Cl 1 g, Cu + Cd 0,2 g) relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt: 0,04 % für Heizwert 0,49 % für GV 4 % für Chlor 41 % für Kupfer 52 % für Cadmium	

**Abbildung 2: Berechnung des Probenahmefehlers für alle Probenahmeschritte**

Der kritische Schritt (Engpass) bei den durchgeführten Probenahmen ist die Beschränkung bei der Entnahme von Feldproben mit 10 l bei 30mm max. Korngröße. Abhilfe schafft hier nur die Entnahme einer größeren Feldprobe (20-30l) oder der Einsatz eines Shredders mit kleinerem Produkt (10-15mm).

## 4.2 Analyseergebnisse

Für die unten gezeigte Serie wurde eine Grundgesamtheit von vorabgesiebttem 100t Siedlungsabfall (<50mm) bei 18 mm abgesiebt und vom Bandabwurf Tagesmischproben gebildet. Aus dieser (4m<sup>3</sup>) wurden durch fraktionales Schaufeln 15 Einzelproben (ca. 250l) gewonnen, die weiter zerkleinert (30mm) und dann zur Hälfte mit Viertelteilung und Fraktionalem Schaufeln geteilt wurden. Durch die so erfolgte Verringerung der Heterogenität vor dem Zeitpunkt, ab dem die Proben unabhängig weitergeführt wurden sollten möglichst gleiche Gehalte in den Proben erzielt werden. Die mit dem CEN Ansatz geplanten Standardabweichungen werden in Tab. 2 mit den erreichten verglichen.

**Tabelle 2: erreichte und berechnete Standardabweichung für MA1**

Parameter	Mittelwert 18-50mm mg/kg TS	Standard- abweichung mg/kg TS	rel. Standard- abweichung [%]	rel. Fundamentalfehler der Probenahme berechnet [%]
<b>Oberer Heizwert</b>	11.300 kJ/kg	1.040 kJ/kg	9,2	3,6
<b>Glühverlust</b>	44,7%	3,5%	7,9	2,6
<b>Chlor</b>	6.210	1.120	18	22
<b>Cadmium</b>	1,1	1,3	117	129
<b>Kupfer</b>	575	1.280	223	103

Dies zeigt eine Übereinstimmung der Abschätzung und der erreichten Werte für Cl und Cd, für Heizwert und Glühverlust werden die Standardabweichungen meist unterschätzt, für Kupfer aufgrund des Nuggeteffekts (vgl. Cencic u. Skutan, 2002) bei der Analyseneinwaage immer. Für Cd kommt es meist ebenfalls zu einer Unterschätzung. Generell wird die Arbeit mit absoluten Standardabweichungen bei der Gestaltung eines Probenahmeplans zielführender sein, die relativen lassen jedoch den Vergleich zwischen Kampagnen zu. (Prochaska et al., 2004)

### 4.3 Abschätzung von p-Werten bei der Probenahmeplanung

Über physikalische Annahmen lassen sich p-Werte für die untersuchten Sekundärbrennstoffe aus mechanisch/mechanisch-biologisch behandelten Siedlungsabfällen abschätzen. Aus den min./max. Gehalten der SBS und der max. Konzentration des Analyten in den Teilchen wurden die p-Werte berechnet.

**Tabelle 3: Abschätzung der p-Werte**

Parameter	geschätzter p-Wert min.	geschätzter p-Wert max.	geschätzte Konz. in den Teilchen
<b>Chlor</b>	0,01	0,02	56 %
<b>Cadmium</b>	0,0004	0,0013	0,3 %
<b>Kupfer</b>	0,0013	0,0025	100 %
<b>Glühverlust</b>	0,55	0,80	100 %
<b>o. Heizwert</b>	0,30	0,53	40.000 kJ/kg

Für die Probenahme von Sekundärbrennstoffen befindet sich im TC 343 eine weitere Norm in Vorbereitung. Dabei wird als Vorgabe mit einem p (Anteil der Teilchen mit dem Analyten) von 0,1 statt wie in der TC292 mit 0,02 gerechnet. Für den Parameter Chlor würde dies zu nicht normal verteilten Analysewerten führen. Für einige thermische Verwerter ist der Chlorgehalt der Einsatzstoffe aber von hohem Interesse für die Betriebs- und Produktführung. Aus den dargestellten Probenahmekampagnen zeigt sich, dass die rechnerische Abschätzung der Probenahmepläne für Chlor Ergebnisse mit Angabe der Präzision möglich sind und, wo immer dies gewünscht wird, auch eingesetzt werden kann.

## 5 Ringversuch zu Probenaufbereitung und Analyse von Sekundärbrennstoffen

Im Ringversuch wurden mit 13 teilnehmenden Laboratorien die Probenaufbereitung und Analyse getestet. Die Probenahme wurde durch das IAE durchgeführt. Zur Verfügung wurden folgende 4 Materialien gestellt: ein wenig inhomogenes Papierschlammflotat, eine inhomogenere Mischkunststofffraktion, eine synthetische Folienmischung aus PE, PVC und mit Schwermetallsalzen dotierten Folien sowie Kupferlitzen als Störstoff. Letztere wurde zerkleinert und unzerkleinert versendet. Dabei wurden jedem Labor je 3 Proben zur Verfügung gestellt. Die Aufbereitungsvorschrift sah die Aufbereitung von 8l auf 4mm bzw. 0,5l auf <1mm vor. Die Auswertung wurde nach DIN 38402 Teil 42 durchgeführt.

Auch bei der Planung des Ringversuchs wurde die Probenahme zuvor mit der CEN TC 292 (Entwurf Feb. 2001) abgeschätzt. Ausgelegt war die Probenahme und Aufbereitung auf eine Standardabweichung bei Chlor von ca. 2.000 mg/kg bzw. relativ von 0,18 %. Hier zeigt sich, im Gegensatz zu den Ergebnissen bei MA1, eine wesentlich höhere Standardabweichung im Vergleich zur Planung. Der Gründe dafür liegen in teilweise nicht eingehaltenen Aufbereitungsmengen der einzelnen Labors, aber auch den unterschiedlichen systematischen Fehlerquellen. Der Engpass tritt auch hier bei der Aufbereitung von 20 mm auf 4 mm ein und nicht, wie ev. angenommen, bei der Einwaage zur Analyse.

**Tabelle 4: Erreichte Vergleichsstandardabweichung im Ringversuch, 13 Labors, je 3 Proben**

<b>Parameter Vergleichs- standardabweichung und -variationskoeffizient</b>	<b>Einheit</b>	<b>Synthetische Probe, &lt;1mm</b>	<b>Synthetische Probe, &lt;20mm</b>	<b>Misch- kunststoff- fraktion</b>	<b>Flotat Altpapier</b>
<b>Oberer Heizwert</b>	kJ/kg TS	661	890	823	361
	%	1,46	1,97	2,59	4,23
<b>Glühverlust</b>	% TS	0,197	0,140	0,47	0,71
	%	0,198	0,141	0,51	1,27
<b>Chlor</b>	mg/kg TS	2.570	4.050	2.980	8,7
	%	38,6	66,2	32,5	87,8
<b>Quecksilber</b>	mg/kg TS	1,74	1,76	0,31	0,42
	%	83	111	62,7	69,3
<b>Zink</b>	mg/kg TS	16,1	11,7	94,1	21,9
	%	45,8	48,1	53,3	21,1

Neben dem Grad an Inhomogenität bestätigt sich bei Heizwert, Chlor und Quecksilber auch die Annahme, dass die entfallenen Aufbereitungsschritte zu geringeren Streuungen im Bestimmungsergebnis führen. Für Zink ist dies nur bei der relativen Abweichung der Fall. Die Standardabweichungen zwischen den Labors sind bei der Glühverlustbestimmung sehr gering und somit schwer zu bewerten.



## 6 Viertelteilungsmethode und Fraktionales Schaufeln

Die Normentwürfe sehen zur Probenentteilung Rotationsteiler, Riffelteiler sowie „long strip“ „manual increment division und die Viertelteilung vor. Da gerade letztere trotz ihrer Ungenauigkeit für den Teilungsschritt bei der Verjüngung von Sammelproben zur Feldprobe eingesetzt wird wurde ein leicht modifiziertes Fraktionales Schaufeln (ÖNORM 928) eingesetzt und verglichen. Die Modifizierung besteht in der Limitierung auf eine Verjüngung von max. 1:5 pro Schritt. Für den letzten Schritt werden gleichfalls min. 10 Inkremente gefordert. Dabei wurde ein 18-50mm Siebschnitt MA Material verwendet. 50 abhängige Sammelproben wurden je zur Hälfte mit Viertelteilung und Fraktionalem Schaufeln verjüngt. Weil der wahre Wert dieser Fraktion unbekannt ist, wird der Mittelwert als Bezugsgröße verwendet. Als Maß für die Güte der Verjüngung wurde die Gesamtstandardabweichung der Einzelwerte (Doppelbestimmungen) ausgewertet.

In die Auswertung sind bei Chlor, Cadmium und Kupfer je 25 Feldproben mit je 2 Aufschlüssen eingeflossen. Beim Heizwert je 5 Bestimmungen mit 3 Einwaagen, beim Glühverlust je 5 Bestimmungen mit 2 Einwaagen.

**Tabelle 5: Vergleich Viertelteilung und Fraktionales Schaufeln - Streuungen der Analysenwerte um den Kampagnenmittelwert**

Probenverjüngung 18-50mm MA-Material	Chlor	Kupfer	Cadmium	HW oberer	HW unterer	Glühverlust
	mg/kg TS			kJ/kg TS		Massen %
<b>Fraktioniertes Schaufeln</b>						
Standardabweichung	1.015	793	1,06	791	274	2%
Mittelwert	6.239	523	0,94	10.644	8.005	42%
rel. Standardabweichung	16%	152%	114%	7%	3%	6%
<b>Viertelteilung</b>						
Standardabweichung	1.213	1.624	1,40	811	883	3%
Mittelwert	6.166	629	1,15	11.967	9.026	47%
rel. Standardabweichung	20%	258%	121%	7%	10%	6%

Für alle betrachteten Parameter zeigt sich für das Fraktionierte Schaufeln eine geringere absolute und relative Standardabweichung im Vergleich zur Viertelteilungsmethode.

Weitere Vorteile sind das leichtere Verstehen der Methode und die, trotz der Verwendung kleinerer Schaufeln, schnellere Durchführung. Der Vergleich der Zeiten während der Probenahmeserie MA2 mit und ohne Wissen der Probeteiler zeigte einheitlich eine um ein Viertel reduzierte Bearbeitungszeit pro Probe. (z.B. 6 min statt 8 min).

Im Entwurf der CEN TC 343 N33 „Solid recovered fuels - Methods for sample reduction“ ist das Fraktionierte Schaufeln als Methode für die Verjüngung von Abfällen nicht explizit vorgesehen. Die Methoden „long pile“ und „manual increment division“ sind allerdings sehr ähnlich aufgebaut.

## 7 Verbrennungsversuch

### 7.1 Versuchsdurchführung

In der Fernwärme Wien, MVA Spittelau wurde am 25. und 26. Juni 2003 ein Verbrennungsversuch mit Sekundärbrennstoff aus der Splittinganlage Rinterzelt der Magistratsabteilung 48, Wien durchgeführt (Reil et al., 2003). Die Stoffströme für den Versuch stellten sich wie folgt dar:

**Tabelle 6: Massenbilanz von 25.06.2003, 11:00h bis 26.06.2003, 16:00h (29 Std.)**

Stoffstrom	Menge [t]	Output-Ströme in Bezug auf 1 t Abfall
Input heizwertreiche Fraktion	315,5	1.000 kg
Schlacke	24	76 kg
Asche	4,5	14 kg
Grobschrott	0	0
Feinschrott	0,107 – 0,232	0,3 – 0,7 kg
Filterkuchen	Nicht zuordenbar ⇒ nicht bestimmt	-- <sup>2</sup>

Dabei zeigten die Rohgasmessungen eine Einhaltung der Emissionsgrenzwerte nach dem Luftreinhaltegesetz für Kesselanlagen (LRG-K) von 1989 für MVA für die Parameter Hg und Cd bereits im Rohgas. Bei Al und Pb fehlen entsprechende Einzelwerte für den Vergleich.

**Tabelle 7: Rohgasfrachten – Mittelwerte über den gesamten Versuchszeitraum**

Parameter	Mittelwert Verbrennungsversuch im Rohgas mg/Nm <sup>3</sup>	Emissionsgrenzwert LRG-K MVA >750 kg/h mg/Nm <sup>3</sup>
Hg	0,0164	0,1
Pb	0,054	4 (Summenwert für Pb, Zn, Cr)
Al	0,0062	-
Cd	0,0022	0,1

<sup>2</sup> Anmerkung: Bei der Verbrennung von kommunalem Hausmüll beträgt der Filterkuchen in Bezug auf 1 t verbranntem Abfall < 1 kg

## 7.2 Vergleich mit Probenahme Rinterzelt

Der Brennstoff wurde im Zuge der Herstellung (Zerkleinerung m. Rotorschere, Fe und NFe Abscheidung, Siebschnitt 50-250mm) einmal stündlich mit dem Radlader beprobt. Unten sind die Mittelwerte von 3 unabhängigen, über den Produktionszeitraum gezogenen Proben (Sammelprobe 8m<sup>3</sup>), mit Zerkleinerung auf 30mm und Verjüngung mit der Viertelmethode, wobei die Feldprobe je 30l betrug, mit den Daten aus der Massenbilanz verglichen. Für den Versuchszeitraum ergaben sich aus der Bilanzierung folgende Gehalte im Input:

**Tabelle 8: Vergleich Gehalte aus Massenbilanz und Probenahme**

Parameter	Mittelwert Gehalt aus Massenbilanz mg/kg Feuchtsubstanz	Mittelwert Probenahme mg/kg Feuchtsubstanz
Hg	0,31	<0,20
Pb	197	102
Al	6.183	23.500
Cd	5,5	3,6
HW [kJ/kg OS]	10.310 bis 13.990	13.700

Der Heizwert des Inputmaterials wurde auf 3 Arten ermittelt bzw. berechnet und schwankt zw. 10,31 und 13,99 MJ/kg.

Bei Cd liegt das Ergebnis (3,6 mg/kg) im Rahmen der geschätzten Genauigkeit ( $\sigma = \pm 1,76$  mg/kg) der Gesamtuntersuchung (Probenahme, Aufbereitung, Analyse). Quecksilber lag bei den Feststoffproben unter der Bestimmungsgrenze von 0,25 mg/kg TS. Nimmt man als Vergleichswert die rel. Unsicherheit von Cadmium an, liegt somit auch der Wert von 0,37 mg/kg TS im Bereich der Unsicherheit. Die Werte für Aluminium liegen in der Feststoffuntersuchung signifikant über denen der Massenbilanzierung, obwohl bei der Störstoffaussortierung ebenfalls Metall aussortiert wurde. Weil keine Angaben zu den, mit den jeweiligen Probenahmen von Rohgas, Asche und Schlacke verbundenen, Unsicherheiten vorliegen, können keine näheren Vermutungen angestellt werden. Der untere Heizwert liegt bei den Feststoffproben am oberen Ende der berechneten Heizwertspanne. Da die Feststoffprobenahme und Aufbereitung im Freien an sehr heißen, leicht windigen Tagen (28-33°C) durchgeführt wurde und ca. 10% der Probenhaufen austrockneten, dürfte der gemessene Heizwert der Proben höher als der tatsächliche liegen. Somit fällt der Heizwert in die Mitte der Bandbreite.

## 8 Zusammenfassung

Die Abschätzung des Probenahmefehlers von binomial verteilten Charakteristika in Sekundärbrennstoff ist für Chlor recht gut möglich. Für Heizwert oder Glühverlust wird mit diesem Ansatz die gewünschte Präzision nicht ganz erreicht, die Proben sind nicht hinreichend homogen, oft ist der schwankende Wassergehalt dafür verantwortlich zu machen.

Die Verbrennung von Ersatzbrennstoff aus Siedlungsabfällen nach vorheriger Metallentfrachtung bringt bereits im Rohgas bei einzelnen untersuchten Parametern (Pb, Hg, Cd) eine Überschreitung der Emissionsgrenzwerte.

Mit geringfügigen Modifikationen stellt Fraktionales Schaufeln eine gute Alternative zur verbreiteten Viertelteilungsmethode bei den manuellen Probenteilungsmethoden dar.

Bei der Planung von Probenahmen nach CEN TC 292 bzw. 343 Entwürfen sollten alle Aufbereitungsschritte betrachtet werden, um den Aufwand zu optimieren.

Für das Erreichen einer bestimmten Präzision, z.B. in Bezug zum Grenzwert oder zum Liefervertragswert, werden mehrere Proben und Analysen nötig sein, wobei aufgrund der noch in den letzten Aufbereitungsschritten gegebenen Unsicherheit mehrere Analysen nötig sein können.

Der Ringversuch zeigte die Inhomogenität der Materialien und die damit verbundenen nötige Aufbereitung großer Probenmengen auf. Des weiteren sind realitätsnahe Standards für Ersatzbrennstoffe wünschenswert.

Automatische Probenahmeeinrichtungen werden auch in der Abfallwirtschaft, insbesondere dort, wo aus verschiedenen Abfällen Sekundärbrennstoff erzeugt wird, sinnvoll.

## 9 Literatur

- |                        |      |  |
|------------------------|------|--|
| CEN TC 292             | 2001 | CEN TC 292 WG 1-5 Characterisation of waste – Sampling Feb.  |
| CEN TC 343             | 2003 | Solid recovered fuels – Methods for sample reduction – draft N34                                       |
| CEN TC 343             | 2003 | Solid recovered Fuels – Methods of sampling – draft N48  |
| Gy, P.                 | 1992 | Sampling of heterogeneous and dynamic material systems, Verlag Elsevier, Amsterdam, ISBN 0-444-89601-5 |
| Hofer, C.; Schelch, M. | 2003 | Bericht zum Ringversuch Probenahme,  |

- Probenaufbereitung und Analyse von Sekundärenergieträgern im Rahmen der ÖG-SET, unveröffentlicht
- ÖNORM EN 932-2      1999    Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 2: Verfahren zum Einengen von Laboratoriumsproben
- Prochaska, M.; Raber, G.; Lorber, K.-E.      2004    Projektbericht Probenahme von heizwertreichen Fraktionen aus der MA/MBA, noch unveröffentlicht
- Reil, E.; Angerer, T.; Prochaska, M.      2003    Einsatz von Ersatzbrennstoffen in einer Müllverbrennungsanlage – Versuch zur Überprüfung der Transferkoeffizienten auf Plausibilität an der MVA Spittelau, In: Ersatzbrennstoffe 3, Verlag Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, ISBN 3-935317-15-8
- Skutan, S. ; Cencic, O.      2002    Wie genau sind Schwermetalle in heizwertreichen Müllfraktionen bestimmbar?, Konferenzbericht der 6. DepoTech Fachtagung Leoben, Leoben, November 2002
- Zeschmar-Lahl, B.      2003    Brennstoffherzeugung in einer mechanischen Restabfallaufbereitungsanlage – Stoffflussanalyse (SFA) für Chlor, Metalle und Schwermetalle, In: Ersatzbrennstoffe 3, Verlag Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, ISBN 3-935317-15-8

### **Anschrift der VerfasserIn(en)**

DI Michael Prochaska  
Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik  
Montanuniversität Leoben  
Franz Josef Str. 18  
8700 Leoben  
Telefon +43 3842 402 5107  
Email: Michael.Prochaska@unileoben.ac.at  
Website: [www.unileoben.ac.at/iae](http://www.unileoben.ac.at/iae)