

Endbericht

Heizwertreiche Abfallfraktionen aus der mechanischen Abfallbehandlung (MA) und der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA)

im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt
und Wasserwirtschaft und der Umweltbundesamt GmbH

erstellt am

Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (IAE)
Montanuniversität Leoben

Dipl.-Ing. Michael Prochaska

Mag. Dr. Georg Raber

O. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Karl E. Lorber

Mitarbeit von
DI Michael Schelch
DI Claudia Hofer, MAS

Leoben, 22.12.2004

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 ZIELSETZUNG	5
1.1 Reproduzierbare und repräsentative Probenahme und Probenaufbereitung für die nachfolgende Analyse von heizwertreichen Abfallfraktionen aus der MA bzw. MBA	5
1.2 Charakterisierung der heizwertreichen Abfallfraktionen aus der MA bzw. MBA	6
2 BEGRIFFE UND DEFINITIONEN	7
2.1 Einzelprobe	7
2.2 Stichprobe	7
2.3 Sammelprobe	7
2.4 Mischprobe	7
2.5 Feldprobe	8
2.6 Laborprobe	8
2.7 Analysenprobe	8
2.8 Teilprobe	8
2.9 Repräsentative Probe	9
2.10 Qualifizierte Stichprobe	9
2.11 Los, Losgröße	9
2.12 Beurteilungsmenge	9
3 PROBENAHME UND PROBENAUFBEREITUNG	10
3.1 Probenahme und Probenverjüngung	11
3.1.1 Viertelteilungsmethode (Mischkreuzverfahren)	11
3.1.2 Würfelteilungsverfahren	12
3.1.3 Fraktionales Schaufeln	15
3.1.4 Normenvorschlag zur Probenahme aus stehendem Haufwerk	15
3.1.4.1 Allgemeines	16
3.1.4.2 Anwendungsbereich	16
3.1.4.3 Erstellung des Probenahmeplanes	17

3.1.4.4	Bestimmung der Homogenität/Heterogenität	17
3.1.4.5	Festlegung der Probenanzahl	17
3.1.4.6	Ermittlung der Mindestmengen der Proben.....	18
3.2	Statistisches Modell zur Berechnung der Probenahmemenge und der Anzahl der Proben	18
3.2.1	Mindestmengen der Einzelproben (increment size)	19
3.2.2	Mindestmenge der Proben (sample size).....	20
3.2.3	Anzahl der zu nehmenden Proben	23
3.2.4	Identifikation von Leitparametern	23
3.3	Probenaufbereitung	26
4	LÖSUNGSANSATZ.....	29
5	VERSUCHE	30
6	ZEMKA	32
6.1	Anlage ZEMKA	32
6.1.1	Input und Output der Anlage Zell am See	32
6.1.2	Verfahrensbeschreibung der Anlage Zell am See.....	33
6.2	Probenahme und Probenaufbereitung.....	36
6.2.1	Geplante Probenahme und Probenaufbereitung.....	36
6.2.2	Durchgeführte Probenahme und Probenaufbereitung.....	39
6.2.3	Allgemeines für die untersuchten Tagesproduktionen ZEMKA/ Lannach	40
6.2.4	Besondere Vorkommnisse bei der Zerkleinerung der einzelnen Tagesproduktionen.....	42
6.2.5	Aufbereitung zur Laborprobe.....	43
6.2.5.1	Zerkleinerung.....	43
6.2.5.2	Viertelteilung.....	44
6.2.5.3	Beprobung zum Einfluss der Viertelteilung.....	44
6.3	Analyseergebnisse.....	45
6.3.1	Analysemethoden.....	46
6.3.2	Heizwert.....	47
6.3.3	Glühverlust	49
6.3.4	Chlorgehalt	50
6.3.5	Kupfergehalt	53
6.3.6	Cadmiumgehalt	55

6.4	Einfluss der Probenentteilung vor Ort und der Probenaufbereitung im Labor	61
6.4.1	Teilung vor Ort: mit Viertelteilung oder ohne Viertelteilung	61
6.4.2	Aufbereitung auf 4mm oder 1mm	62
6.4.3	Sammelprobe oder Einzelprobe	62
6.4.4	Schneidmühle/Zentrifugalmühle oder Schneidmühle	62
6.5	Detaillierte Analyse ZEMKA.....	64
7	UDB UMWELTDIENST BURGENLAND	69
7.1	Anlage UDB	69
7.1.1	Input und Output der Anlage Oberpullendorf.....	69
7.1.2	Verfahrensbeschreibung der Anlage Oberpullendorf	70
7.2	Probenahme und Probenaufbereitung	73
7.3	Zerkleinerung <0,25mm	81
8	THÖNI.....	85
8.1	Anlage Fa. Thöni.....	85
8.1.1	Input des Abfallbehandlungszentrums Kufstein	85
8.1.2	Verfahrensbeschreibung der Anlage Kufstein	85
8.2	Durchführung der Probenahme und Probenaufbereitung	86
8.3	Probenahme und Probenaufbereitung Thöni	91
8.4	Fraktionales Schaufeln im Vergleich mit der Viertelteilungsmethode.....	93
8.4.1	Fraktionales Schaufeln.....	93
8.4.2	Viertelteilung.....	95
8.5	Detaillierte Analyse Thöni	98
9	MA 48, RINTERZELT	104
9.1	Verfahrensbeschreibung Rinterzelt.....	104
9.2	Probenahme und Probenaufbereitung	104
9.3	Detaillierte Analyse Rinterzelt	109
10	ZUSAMMENFASSUNG DER DETAILLIERTEN ANALYSEN.....	112
11	VERBRENNUNGSVERSUCH SPITTELAU	113
11.1	Fernwärme Wien, MVA Spittelau	113
11.2	Vergleich der Stoffgehalte aus der Massenbilanz des Verbrennungsversuchs und der Probenahme Rinterzelt	115

12	SCHLUSSFOLGERUNGEN, VORSCHLAG UND AUSBLICK	116
12.1	Schlussfolgerungen	116
12.2	Vorschlag für die Probenahme von heizwertreicher Fraktion.....	118
12.2.1	Abschätzung der nötigen Anzahl an Sammel-/ Mischproben.....	120
12.3	Ausblick	123
13	KURZFASSUNG.....	125
14	LITERATURVERZEICHNIS.....	126
15	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	129
16	TABELLENVERZEICHNIS.....	136

1 Zielsetzung

Mit dem gegenständlichen Projekt „Heizwertreiche Abfallfraktionen aus der mechanischen Abfallbehandlung (MA) und der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA)“ wurden vor dem Hintergrund des vorsorgenden Umweltschutzes folgende Zielsetzungen verfolgt:

1.1 Reproduzierbare und repräsentative Probenahme und Probenaufbereitung für die nachfolgende Analyse von heizwertreichen Abfallfraktionen aus der MA bzw. MBA

Auf Basis der vom CEN TC 292 und seinen Arbeitsgruppen entwickelten Dokumente soll für verschiedene heizwertreiche Fraktionen (verschieden in Bezug auf max. Korngröße und Heizwert) eine möglichst einheitliche Vorgangsweise für die Probenahme und –aufbereitung erarbeitet und in der Praxis getestet werden. Damit sollen belastbare Daten zu den in der Folge näher beschriebenen „Leitparametern“ für unterschiedliche heizwertreiche Fraktionen ermittelt werden.

Grundsätzlich muss für eine reproduzierbare und repräsentative Probenahme und Probenaufbereitung die gewünschte resultierende Gesamtmessunsicherheit festgelegt werden. Ziel des Projekts ist es, eine Methodik und praktische Vorgehensweise zu erarbeiten, um bei vorgegebener Messunsicherheit die Probenahme- und Probenaufbereitungsstrategie ableiten zu können. Wenn der Aufwand für Probenahme, -aufbereitung und Analytik aus wirtschaftlichen Gründen eingeschränkt werden muss, soll mit dieser Methodik eine statistisch abgesicherte Aussage über die resultierende Unsicherheit des Ergebnisses möglich werden.

Im Einzelnen ergeben sich daraus folgende verfolgte Unterziele:

1. Abschätzung der notwendigen Anzahl von Feldproben und Analysen, um bei einem vorgegebenen Vertrauen (z. B. 90%, 95%) einen Mittelwert zu erhalten, der innerhalb eines vorgegebenen Konfidenzintervalls (Mittelwert +/- 10%, +/- 50%) liegt.
2. Vergleich der erreichten Unsicherheiten in den Messergebnissen im Vergleich zum berechneten Fundamentalfehler der Probenahme. Die variierten Parameter sind dabei die Korngröße des Ausgangsmaterials und die Probenmengen in den einzelnen Aufbereitungsschritten.
3. Vergleich der Probenverjüngung vor Ort von der Sammelprobe zur Feldprobe mit Viertlung (engl. Coning and quatering) und Fraktionalem Schaufeln (engl. Fractional shovelling). Damit soll für große Probenmengen eine praktikablere Methode (leichter erklärbar, geringerer Arbeitsaufwand) jedoch ohne Qualitätsverlust einsetzbar sein.
4. Verbrennungsversuch mit heizwertreicher Fraktion in einer Müllverbrennungsanlage (Spittelau), Vergleich der durch Probenahme, -aufbereitung und Analyse aus dem

Inputmaterial ermittelten Gehalte mit den durch die Bilanzierung der Outputmaterialien der Verbrennungsanlage ermittelten.

Auf Basis der ermittelten Gesamtstandardabweichungen je Parameter werden die für eine Bestimmung notwendige Anzahl an analysierten Proben gegenüber der gewünschten und erreichbaren Unsicherheit des Messergebnisses grafisch dargestellt.

1.2 Charakterisierung der heizwertreichen Abfallfraktionen aus der MA bzw. MBA

Die betrachteten heizwertreichen Fraktionen sollen mit der entwickelten Methodik einer Charakterisierung unterzogen werden. Besonderes Augenmerk soll auf die praktische Realisierbarkeit des Probenahme- und Probenaufbereitungskonzeptes gelegt werden.

Die Probenahmen werden jeweils beschrieben sowie die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

2 Begriffe und Definitionen

2.1 Einzelprobe

Laut ÖNORM S 2123-3 eine einzelne Probe, die an einem bestimmten Ort zu einem bestimmten Zeitpunkt gezogen wird, die Mindestanforderungen einer qualifizierten Stichprobe einhält und als Feldprobe für eine Untersuchung bereitgestellt wird.

Laut prEN 14899:2004 (dt) die einzelne Materialmenge, die von einem Probenahmegerät in einem einzelnen Arbeitsgang entnommen, jedoch nicht als einzelne Einheit analysiert/untersucht, sondern mit weiteren Einzelproben zu einer Mischprobe zusammengestellt wird.

Die Einzelprobe in dieser Arbeit ist im Regelfall eine Probe, die korngößenabhängige Mindestmengenanforderungen einhält und Teil einer Sammel-/Mischprobe ist. Im Einzelfall kann eine Einzelprobe, so sie die Mengenanforderungen der Sammel-/Mischprobe einhält auch als Feldprobe verwendet werden. Die Verwendung als Laborprobe sollte ausgeschlossen werden, außer das Material dient einer rein optischen Beurteilung.

Einer Einzelprobe sollte immer ein Ort zugeordnet werden können, der exakte Zeitpunkt ist nicht unbedingt festzuhalten, wohl aber der zeitliche Rahmen (Tag, Abfolge, ...).

2.2 Stichprobe

Laut ÖNORM S 2123-3 ist eine Stichprobe die Probe, die an einem bestimmten Ort zu einem bestimmten Zeitpunkt gezogen wird. Sie stellt meist einen Teil einer Sammel- oder Mischprobe dar.

Dieser Begriff wurde in dieser Arbeit nicht weiter verwendet.

2.3 Sammelprobe

Laut ÖNORM S 2123-3 die Probe, die aus mehreren über Raum und/oder Zeit gesammelten gemischten qualifizierten Stichproben besteht

2.4 Mischprobe

Laut prEN 14899:2004 (dt) zwei oder mehrere einzeln oder kontinuierlich entnommene Proben oder Teilproben (zusammengesetzte Mischprobe), die in einem geeigneten, bekannten Verhältnis vermischt wurden, um aus der Mischung den Durchschnittswert eines gewünschten Bestandteils zu bestimmen.

Sammel- und Mischprobe beschreiben den selben Vorgang aus zwei Gesichtspunkten. Einzelproben werden dabei in einem möglichst gleichem Verhältnis (z. B. gleiches Volumen bzw. gleiche Masse der Einzelproben) vermischt. In der Folge wird diese Probe als Sammel-/Mischprobe bezeichnet.

2.5 Feldprobe

Laut prEN 14899:2004 (dt) die Menge (Masse oder Volumen) an Material, die bei einer Probenahme ohne jegliche Teilprobenentnahme erhalten wird.

Laut ÖNORM S 2123-3 die Probe, aus der die Laborprobe für die nachfolgende Untersuchung hergestellt wird. Die Feldprobe kann laut ÖNORM S 2123-3 entweder eine Einzelprobe, eine qualifizierte Stichprobe oder eine Sammelprobe sein.

Die Feldprobe ist die Sammel-/Mischprobe bzw. in Einzelfällen die Einzelprobe, welche noch ohne Verjüngungsschritt, aber gegebenenfalls nach Zerkleinerung das beprobte Gut repräsentiert. Die weitere Aufbereitung findet zumeist mit Teilproben der Feldprobe statt.

2.6 Laborprobe

Laut prEN 14899:2004 (dt) die Probe(n) oder Teilprobe(n), die an ein Labor geschickt bzw. von diesem empfangen wird/werden.

Laut ÖNORM S 2123-3 die Probe, die erforderlichenfalls nach Aufbereitung, Homogenisierung, Verjüngung und Konservierung aus der Feldprobe erhalten und für die Laboruntersuchung verwendet wird.

Die Laborprobe ist also jeweils das, was erforderlichenfalls nach einer Aufbereitung, Homogenisierung, Verjüngung und Konservierung den Probenahmeort in einem geeigneten Gebinde verlässt bzw. im Labor ankommt und registriert wird.

2.7 Analysenprobe

In ÖNORM S 2123-3 und prEN 14899:2004 (dt) nicht näher definiert aber zum Verständnis hier dargelegt ist die Analysenprobe jene Probe, die – je nach Analyse- im Labor einer weiteren Aufbereitung, Homogenisierung, Verjüngung und Konservierung unterzogen worden ist und einem Aufschluss oder einer direkten Analyse unterzogen wird.

2.8 Teilprobe

Laut prEN 14899:2004 (dt) die Menge (Masse oder Volumen) des Materials, die mit Techniken gewonnen wurde, durch welche die interessierenden Parameter nach dem Zufallsprinzip über Teile gleicher oder unterschiedlicher Größe verteilt werden.

Durch die mehrstufige Zerkleinerung und Verjüngung der Proben vor Ort werden Teilproben, die auf unterschiedliche Art hergestellt werden in dieser Arbeit beschrieben.

2.9 Repräsentative Probe

Laut prEN 14899:2004 (dt) die Probe, bei der das/die interessierende(n) Bestandteil(e) mit einer Unsicherheit vorliegt/en, die für die Zwecke des Probenahmeverfahrens angemessen ist.

2.10 Qualifizierte Stichprobe

Laut ÖNORM S 2123-3 eine Probe, die aus mehreren Stichproben besteht und die einem bestimmten Probenahmeort (Schurf oder Bohrung) und einer bestimmten Abfallart zugeordnet werden kann. Die qualifizierte Stichprobe muss die Mindestmengenerfordernisse einer qualifizierten Stichprobe einhalten (vgl. Abschnitt 3.1.4.6 Ermittlung der Mindestmengen der Proben).

2.11 Los, Losgröße

Laut prEN 14899:2004 (dt) die Materialmenge, von der bekannt ist oder angenommen wird, dass sie unter gleichförmigen Bedingungen erzeugt wird.

Da zu den Bedingungen eines Prozesses auch die Inputmaterialien gehören und diese bei Siedlungsabfällen nicht als gleichförmig angesehen werden können, ist die Festlegung einer Losgröße per Konvention zu treffen. Das Los ist dabei die betrachtete Subpopulation einer Jahresproduktion und umfasst in dieser Arbeit eine Materialmenge, die auf den jeweiligen Anlagen innerhalb eines Zeitraums von Stunden bis mehreren Tage anfällt.

2.12 Beurteilungsmenge

Mitunter wird das Los auch als Beurteilungsmenge festgelegt die Begriffe sind aber nicht zwingend gleichbedeutend. In der Folge wird dafür die betrachtete Produktionsmenge, die durch eine Sammel-/ Mischprobe repräsentiert wird, verwendet. Dabei hat (theoretisch) jedes Teilchen die Möglichkeit in der Probe zu landen. Meist wird diese Beurteilungsmenge über Massen (z. B. 1.500t) oder Produktionszeiträume (z. B. 1 Monat) festgelegt.

3 Probenahme und Probenaufbereitung

Zur Thematik der Probenahme aus Abfällen existieren mehrere unterschiedliche Regelwerke, wie die ÖNORM S 2123 Teile 1 bis 4 (Ausgabe 01.11.2003) und Teil 5 (Ausgabe 1.12.2003) bzw. deren Entwürfe und European Committee for Standardisation: „Characterisation of Waste-Sampling Techniques for Waste“ CEN/TC 292 Framework (Draft prEN 14899, März 2004) und Technical Reports 1-5 bzw. ÖNORM prEN 14899 „Charakterisierung von Abfällen, Probenahme von Abfällen: Rahmen für die Vorbereitung und Anwendung eines Probenahmeplans“ (Ausgabe 01.05.2004), bzw. deren Entwürfe. Um in industriellen Feuerungsanlagen, wie z.B. Kraft- oder Zementwerken, Abfälle/Reststoffe einsetzen zu können, müssen heizwertreiche Fraktionen umfassenden rechtlichen und technischen Anforderungen genügen. Dies ist nur durch eine angepasste Aufbereitungstechnologie und Maßnahmen zur Qualitätssicherung möglich, die eine gleichbleibende Qualität der heizwertreichen Fraktionen gewährleisten.

Voraussetzung für die Beurteilung der Qualitätseigenschaften von heizwertreichen Fraktionen ist ein zuverlässiges Probenahmesystem. Bisher wurde die repräsentative Probenahme heterogener Abfälle und Abfallgemische zur Beurteilung der physikalischen, chemischen und technologischen Eigenschaften noch nicht ausreichend untersucht. Gegenwärtige Praxis bei der Beprobung von Abfällen sind Probenahmeverfahren, die sich auf Methoden und Erfahrungen aus der Beprobung körniger Schüttgüter wie Kohle stützen. Die Anwendbarkeit der bekannten Probenahmemodelle für körnige Schüttgüter hängt wesentlich von der Annahme ab, dass die Korndurchmesser nicht allzu sehr streuen und die Korngrößenverteilung bestimmbar ist. Beides trifft für heterogene Abfälle und Abfallgemische geringer Schüttdichte wie heizwertreichen Fraktionen nicht zu. Eine einfache Übertragung der Methodik und Vorgehensweise auf heterogene Abfälle und Abfallgemische, welche sich durch eine andersartige Stoffbeschaffenheit, die sich in Stoffvielfalt, Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Teilchenform, Dichte, Oberfläche, Verhältnisse usw. ausdrückt, ist somit nicht möglich.

Die in Anwendung sowie in Vorbereitung befindlichen unterschiedlichen Methoden wurden zusammengefasst und auf ihre Anwendbarkeit im Zusammenhang mit der Beprobung von heizwertreichen Fraktionen analysiert. Im Speziellen werden die Verfahren zur Probenverjüngung

Viertelteilungsmethode (Mischkreuzverfahren, Viertelteilung)

Würfelteilungsverfahren und

Fraktionales Schaufeln¹

¹ vgl.: ÖNORM EN 932-2, 1999, S. 9

sowie für die Probenahme die

ÖNORM S 2123 Teile 1 bis 4 (Ausgabe 01.11.2003) und Teil 5 (Ausgabe 1.12.2003) bzw. deren Entwürfe.

European Committee for Standardisation: „Characterisation of Waste-Sampling Techniques for Waste“ CEN/TC 292 Framework (Draft prEN 14899, März 2004) und Technical Reports 1-5 bzw. ÖNORM prEN 14899 „Charakterisierung von Abfällen, Probenahme von Abfällen: Rahmen für die Vorbereitung und Anwendung eines Probenahmeplans“ (Ausgabe 01.05.2004), bzw. deren Entwürfe.

näher betrachtet.

3.1 Probenahme und Probenverjüngung

3.1.1 Viertelteilungsmethode (Mischkreuzverfahren)

Die am meisten verbreitetste Methode der Probenverjüngung ist die sogenannte Viertelmethode. Bei der Beprobung von großen Mengen an grobstückigem Material ist es erforderlich, viele Einzelproben zu einer Mischprobe zusammenzufassen, um eine Durchschnittsprobe zu erhalten, die der Grundgesamtheit entspricht. Da die Masse (bzw. das Volumen) einer derartig erhaltenen Mischprobe zu groß ist (ca. 1-2 m³), muss sie vor der Mitnahme ins Labor eingeengt werden. Um die Subjektivität beim Einengen der Probe (große Bestandteile) zu vermeiden, ist eine Zerkleinerung und Homogenisierung der Probe erforderlich.

Vor der endgültigen Probenahme muss das zerkleinerte Probenmaterial gemischt, homogenisiert und soweit eingeengt werden, bis die endgültige Menge der Laborprobe (abhängig von der Korngröße und Heterogenität) erreicht ist. Diese Probeneinengung erfolgt mittels Mischkreuzverfahren. Dabei wird die vorzerkleinerte Mischprobe kegelförmig auf einen sauberen Untergrund (gekehrter Betonboden, Folie) aufgebracht und in vier gleich große Teile geteilt. Zwei gegenüberliegende Viertel werden zur Weiterverarbeitung herangezogen, die zwei restlichen Viertel werden verworfen. Die zwei ausgewählten Viertel werden homogenisiert, kegelförmig aufgeschüttet und wieder in vier gleich große Teile geteilt. Dieser Vorgang wiederholt sich so oft, bis letztendlich eine Probenmenge von ca. 1 kg bzw. 5 l übrigbleibt, die in ihrer Zusammensetzung der Grundgesamtheit entsprechen soll. Die folgende Abbildung 3.1 zeigt die Vorgehensweise anhand einer Grafik.

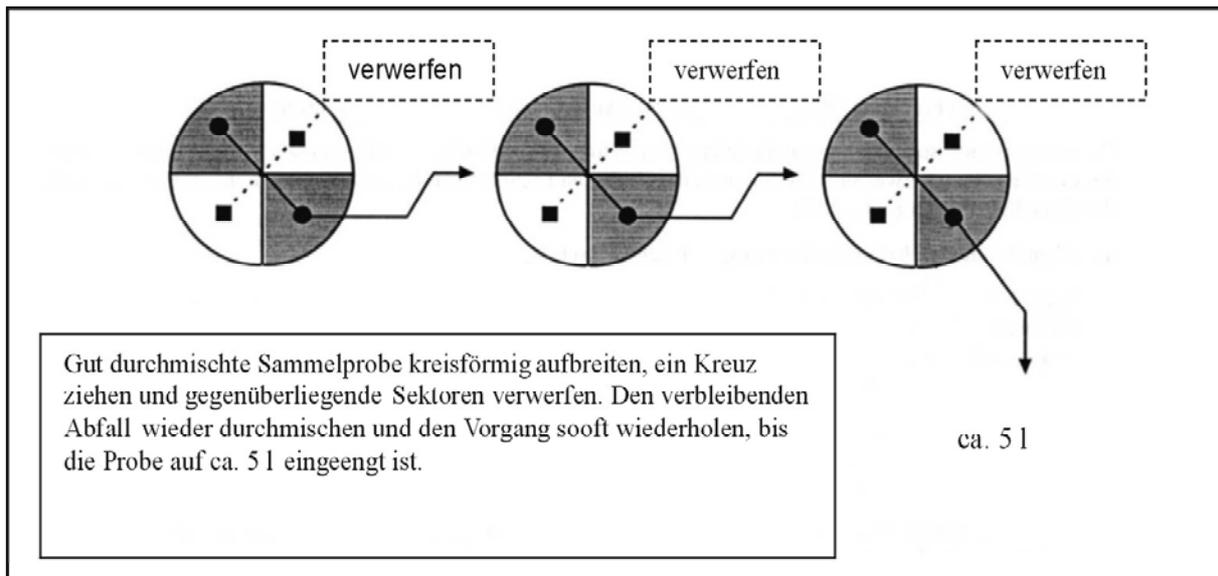


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Mischkreuzverfahrens, Quelle: Tesch

3.1.2 Würfelteilungsverfahren²

Am Lehrstuhl für Aufbereitung von Roh- und Reststoffen der Technischen Universität Berlin wird derzeit an der Entwicklung eines neuen Probenahmeverfahrens für die mathematisch-statistisch gesicherte Beprobung von heterogenen Abfällen und Abfallgemischen geringer Schüttdichte gearbeitet.

Das neue Probenahmeverfahren berücksichtigt die speziellen stofflichen Eigenschaften und die Struktur heterogener Stoffgemische geringer Schüttdichte. Die stofflichen Eigenschaften und die Struktur lassen sich beschreiben durch die komplexe Zusammensetzung aus mehreren Stoffkomponenten mit erheblichen Unterschieden in den Schüttdichten, die leichte Verformbarkeit der Stoffbestandteile und die nicht definierbaren Kornformen der meisten Bestandteile, das breite Spektrum der Bestandteilgrößen und deren Verteilung sowie einen geringen Durchmischungsgrad und geringe Rieselfähigkeit der Stoffbestandteile.

Das neue Probenahmeverfahren trägt diesen stoffspezifischen Gegebenheiten Rechnung durch:

die Entnahme eines großen Volumens an Einzelproben

die Verdichtung zu einem definierten Formkörper

ein mehrstufiges Teilungs- und Auswahlverfahren

² vgl.: Kuyumcu, 2002, S. 435 ff.

Die beschriebenen Eigenschaften und die Struktur heterogener Stoffgemische machen es erforderlich, möglichst große Einzelproben zu entnehmen. Das Verfahren zur Probenahme muss daher geeignet sein, große Probemengen unter ökonomisch vertretbaren Bedingungen zu einer Analysenprobe zu überführen, die oft nur wenige Gramm umfasst. Dies soll durch ein Verfahren erreicht werden, das durch hohe Verdichtung des Materials das Volumen erheblich reduziert.

Aufgrund der Eigenschaft der Verformbarkeit der Bestandteile wird das Stoffgemisch zu einem definierten geometrischen Körper - z.B. zu einem Würfel oder Zylinder - geformt. Durch Verdichten des Materials soll das stark schwankende Schüttgewicht der Stoffkomponenten in eine konstante Materialmasse bei vorgegebenem Volumen überführt werden. Der Vorgang des Verdichtens zu einem definierten Formkörper verhindert Entmischungsvorgänge bei der Probenteilung, die bei bisher eingesetzten Probenahmeverfahren aufgrund unterschiedlicher Stoffdichten oder der Geometrie und Oberfläche der Bestandteile meist unvermeidbar sind. Dies wirkt sich reduzierend auf den systematischen Fehler des Probenahmeverfahrens aus.

Ein weiterer Vorteil des Verdichtens besteht darin, dass der gesamte Prozess der Probenteilung und der Probenaufbereitung unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen ablaufen kann. Die einzelnen Bestandteile werden zu einer formstabilen Probeneinheit zusammengehalten und durch Schneiden oder Sägen in weitere wohldefinierte Probeneinheiten bis zur Analysenprobe geteilt.

In Abbildung 3.2 sind die wesentlichen Schritte des Probenahmeverfahrens schematisch dargestellt. Ein heterogenes Stoffgemisch geringer Schüttdichte wird zu einem Ausgangsprobewürfel mit dem Volumen V verdichtet und in einem oder mehreren Teilungsschritten zu Probenwürfeln zerlegt. Die Teilung erfolgt durch Zersägen des Ausgangsprobewürfels und der zufälligen Auswahl von Probewürfeln, die in den nächsten Teilungsschritt übergeführt werden. Dieses Verfahren wird kurz als Würfelteilungsverfahren bezeichnet.

Das Verfahren reduziert subjektive Einflüsse durch den Probenehmer und verhindert unerwünschte Entmischungsprozesse während des gesamten Prozesses der Probenahme bis zur Entnahme der Analysenprobe.

Die bislang durchgeführten Versuche (Stoffgemische aus Papier, Kunststofffolien und Weißblechdosen) lassen erwarten, dass mit dem neuen Probenahmeverfahren richtigere und reproduzierbarere Ergebnisse erzielt werden können als mit der bisher in Anwendung befindlichen Viertelmethode. Anzuführen ist, dass die Ergebnisse aus den bisherigen Untersuchungen lediglich den Parameter Brennwert umfassten. Aus einer Vielzahl an Auswertungen von Analysen am IAE geht hervor, dass dieser Parameter allerdings vergleichsweise geringen Schwankungen unterliegt. Inwieweit die bisherigen Ergebnisse auf andere Parameter wie z.B. den Gehalt an Chlor in HWF anwendbar sind, wird sich

herausstellen. Die Auswertung der Untersuchungen auf räumliche Korrelationen, bedingt durch das Probenahmeverfahren, insbesondere durch den Pressvorgang, sind noch nicht abgeschlossen.

Ein weiterer, nicht unwesentlicher, Faktor sind die Kosten der Probenahme. Der Vorgang des Herstellens eines formstabilen Würfels und der Teilung dieses durch Schneiden bedarf eigener Geräte. Ebenfalls zu beachten ist, dass das Probenahmeverfahren auf alle HWF (also auch auf wenig heterogene) anwendbar sein muss, um eine einheitliche Vorgehensweise hinsichtlich der Art der Probenahme und der Probenteilung zu schaffen.

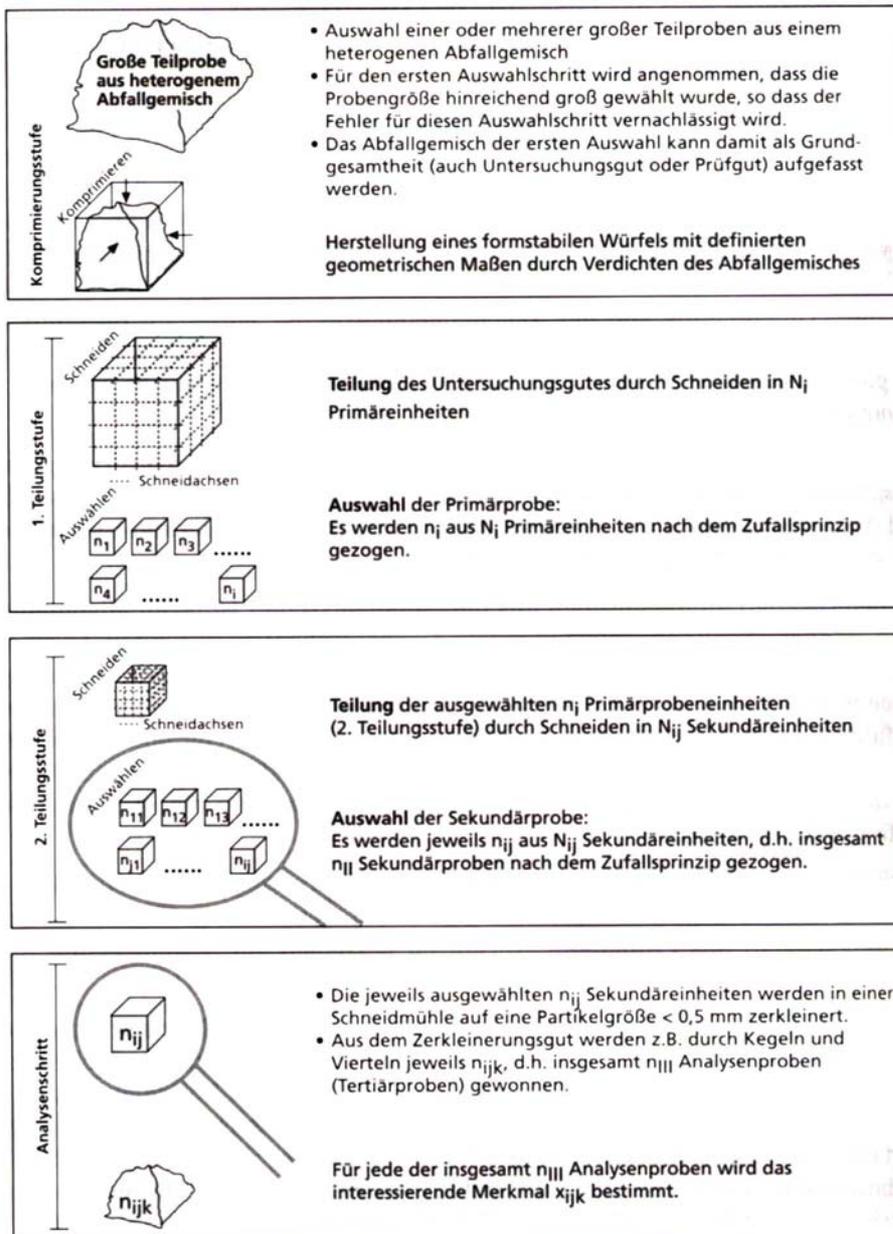


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Probenahmeverfahrens, Quelle Kuyumcu

3.1.3 Fraktionales Schaufeln

Das Fraktionale Schaufeln wird auch als fraktionsweises Schaufeln, fraktionierendes Schaufeln oder Teilungsschaufeln bezeichnet (engl. fractional shovelling).

Von Gerlach ist für Bodenproben und synthetische Bodenproben der Nachweis erbracht worden, dass fraktionales Schaufeln gegenüber der Viertelteilung zu geringeren Fehlern bei der Probenverjüngung führt.

Beim Fraktionierten Schaufeln werden von der zu verjüngenden Menge (Sammelprobe, Batch) mit einer geeigneten Schaufel Teilmengen entnommen und zu neuen Haufen 1,2,3, usw. aufgeschüttet. Eine geeignete Schaufel hat erhöhte Ränder und die Breite ist min. 2,5 x der maximalen Teilchengröße, das Schaufelvolumen sollte somit die minimale Inkrementgröße nicht unterschreiten aber auch nicht zu sehr überschreiten. Die Haufen 2-4 können als verworfenes Material auch gemeinsam aufgehäuft werden. Verjüngungen von 1:2, 1:3, 1:4 sind erreichbar, darüber sollten 2 Schritte gewählt werden.

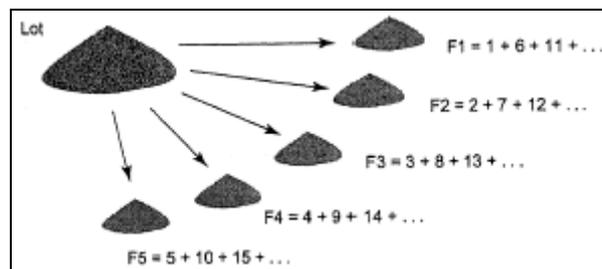


Abbildung 3.3: Fraktionales Schaufeln – schematische Vorgehensweise bei einem Verjüngungsschritt, Quelle [Gerlach]

Die ÖNORM EN 932-2:1999 beschreibt das Einengen einer Probe durch fraktionales Schaufeln. Dabei wird zuerst die Anzahl der zu erhaltenen Teilproben als Masse Laborprobe pro Masse Test-Probe ermittelt. Die Schaufelgröße wird dann so festgelegt, dass jede Teilprobe min. 10 mal bedient wird. Die Verjüngung findet in einem Schritt statt.

Die eingesetzte Methode geht über 2 oder 3 Schritte wobei n mit max. 5 pro Schritt begrenzt wurde. Für den letzten Schritt ist dann wieder mit min. 10 Schaufeln pro Teilprobe zu rechnen. Dies bietet den Vorteil einer besseren Durchmischung.

3.1.4 Normenvorschlag zur Probenahme aus stehendem Haufwerk

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf ÖNORM S 2123: „Probenahmepläne für Abfälle, Teil 1: Beprobung von Haufen“.

3.1.4.1 Allgemeines

Bei der Probenahme gilt allgemein die Forderung, dass die entnommene Probe die zu untersuchenden Eigenschaften des Abfalls widerspiegelt und damit als "repräsentativ" zu gelten hat. Eine repräsentative Probe ist daher eine Probe, deren Eigenschaften den Durchschnittseigenschaften des zu beprobenden Abfalls entsprechen.

Für die Erfüllung der Forderung nach einer repräsentativen Probenahme bei heterogenen Abfällen sind folgende Lösungsansätze möglich:

- statistisch-mathematisch abgesicherte Probenahme,
- Kenntnis der Art, Menge und der räumliche Verteilung der Abfälle innerhalb des zu beprobenden Haufens

Für eine statistisch-mathematisch abgesicherte Probenahme sind Voruntersuchungen erforderlich, um Angaben über den Probenahmefehler in Abhängigkeit von der Anzahl der entnommenen Proben, der Probemenge und der Heterogenität zu erhalten.

Der zweite Lösungsansatz sieht die genaue Kenntnis der Abfallzusammensetzung in Art, Menge und räumlicher Verteilung innerhalb des zu beprobenden Abfalls voraus. Dadurch ist gewährleistet, dass sämtliche Teilbereiche proportional erfasst und zu einer Durchschnittsprobe vereinigt werden können.

3.1.4.2 Anwendungsbereich

Die ÖNORM S 2123 legt die Vorgehensweise für die Übereinstimmungsuntersuchung³ dar. Für die grundlegende Charakterisierung sind die vom CEN TC 292 entwickelten Regelwerke (Rahmenwerk und die - eigentlich unverbindlichen - Technischen Spezifikationen 1-5) sinngemäß anzuwenden.

Die ÖNORM-Serie "Probenahmepläne für Abfälle" befasst sich mit der Erstellung von Probenahmeplänen und deren Umsetzung in Abhängigkeit von der Art und Weise, wie der Abfall zur Beurteilung vorliegt (z.B. Haufen, Stoffstrom, Behälter, Transportfahrzeuge) bzw. dem physikalischen Zustand (z.B. fest, flüssig, pastös) des Abfalls.

Der Teil 1 der Normenserie ist bei der Probenahme von Abfallhaufen anzuwenden.

³ vgl.: Europäische Gemeinschaft, RL 1999/31/EG (Deponierahmenrichtlinie), L 182/99 (deutsche Fassung), S. 15

3.1.4.3 Erstellung des Probenahmeplanes

Vor der Durchführung der Probenahme ist der Probenahmeplan zu erstellen. Dieser hat folgende Punkte zu berücksichtigen:

Bestimmung der Homogenität/Heterogenität

Massenbestimmung

Ermittlung des Volumens

Ermittlung der (Schütt-)Dichte

Festlegung der Probenanzahl

Festlegung der Mindestmengen der Proben

rechtliche⁴ Vorgaben

3.1.4.4 Bestimmung der Homogenität/Heterogenität

Bei Abfällen kann man folgende Unterscheidungen treffen:

Homogen sind in der Regel jene Abfälle, bei denen aufgrund der vorhandenen Information (Produktionsprozess, Herkunft, Beschaffenheit des Abfalls, Ergebnisse vorangegangener Untersuchungen und dgl.) und einer Sichtkontrolle davon ausgegangen werden kann, dass sie durchgehend eine einheitliche Zusammensetzung aufweisen. Homogene Abfälle fallen praktisch nur bei gleich bleibenden Produktionsprozessen an. Sollten dabei Zweifel bestehen, kann die Überprüfung der Homogenität⁵ durch die Untersuchung von Leitparametern (z.B. mit Testkit vor Ort) erfolgen.

Heterogen sind alle Abfälle, bei denen aufgrund vorhandener Information oder aufgrund der durchgeführten Sichtkontrolle, Zweifel an der einheitlichen Zusammensetzung bestehen.

3.1.4.5 Festlegung der Probenanzahl

Aus einer Grafik wird die Mindestanzahl der zu entnehmenden qualifizierten Stichproben in Abhängigkeit von der Gesamtmenge des zu beprobenden Abfalls ermittelt.

Bis 3 t:	1 qualifizierte Stichprobe
> 3 t bis 10 t:	2 bis 3 qualifizierte Stichproben
> 10 bis 100 t:	4 bis 6 qualifizierte Stichproben
> 100 t bis 1500 t:	7 bis 10 qualifizierte Stichproben

⁴ Anmerkung: Die S2123 führt hier « gesetzliche » Vorgaben auf, zielführender ist allerdings eine Mitberücksichtigung von Verordnungen, Bescheiden, etc., also den rechtlichen Vorgaben.

⁵ Anmerkung: Im Vergleich zur ÖNORM S2123 wurden die Worte „...Überprüfung der...“ eingefügt. Testkit für die Bestimmung der Homogenität/Heterogenität steht z. Zt. aber keiner zur Verfügung.

- > 1500 t bis 5000 t: 11 bis 13 qualifizierte Stichproben
- >5000 t: pro 1500 t eine weitere qualifizierte Stichprobe

Die qualifizierten Stichproben können zu Sammelproben vereinigt werden. Ein Aliquot der qualifizierten Stichproben ist jedoch bis zum Abschluss der Untersuchungen getrennt aufzubewahren, um dieses im Bedarfsfall getrennt analysieren zu können. Die qualifizierten Stichproben können zu Feldproben vereinigt werden, denen dann jeweils eine Laborprobe zuzuordnen ist. Diese sind getrennt zu analysieren.

Die angegebene Anzahl an qualifizierten Stichproben gilt für homogene Abfälle. Bei heterogenen Abfällen ist die Anzahl der qualifizierten Stichproben entsprechend zu erhöhen, wobei in der Regel eine Verdopplung ausreichend ist.

3.1.4.6 Ermittlung der Mindestmengen der Proben

Aus jedem Probenahmeort ist eine qualifizierte Stichprobe aus mindestens 6 bis 10 Stichproben zu entnehmen. Die Mindestprobenmenge ist - in Abhängigkeit der Korngröße - wie folgt festzulegen:

$$\text{Probenmenge* [kg]} = 0,06 \times \text{Größtkorn [mm]}$$

*jedoch mindestens 2 kg für die qualifizierte Stichprobe.

3.2 Statistisches Modell zur Berechnung der Probenahmemenge und der Anzahl der Proben

Grundlage für die statistischen Berechnungen zur Erstellung der Probenahmepläne bildet das Regelwerk "Characterisation of Waste-Sampling Techniques for Waste" CEN/TC 292/WG1 Teile 1-5 (Feb. 2001), welches inzwischen als prEN 14899:2004 erschienen ist. Dieses Modell wird hier näher erläutert und kurz diskutiert. Im weiteren Projektverlauf soll es auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse, wenn nötig und möglich, entsprechend angepasst werden.

Ausgehend von einer zu definierenden maximalen Messunsicherheit, dem 95 % Perzentil der Korngröße, der Schüttdichte, dem Anteil der Partikel mit der zu untersuchenden Charakteristik sowie der Heterogenität des Abfalls (ausgedrückt durch die unterschiedlichen Varianzen der zu untersuchenden Parameter) erfolgt die Berechnung der Probenahmemenge und der Anzahl der zu nehmenden Proben im Einzelfall.

3.2.1 Mindestmengen der Einzelproben (increment size)

Da das Größtkorn bei Heizwertreichen Fraktionen aus Siedlungsabfällen in den meisten Fällen mehr als 3 mm beträgt⁶, wird folgende Formel angewandt:

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

M_{inc} Mindestmenge der Einzelprobe in kg

D_{95} Größtkorn (definiert als 95%-Perzentil) in mm

ρ Schüttdichte des Materials in kg/m^3

Diese Formel geht davon aus, dass die Mindestmenge der Einzelprobe eine Kugel mit dem dreifachen D_{95} sein soll. Eine Einzelprobe soll also mindestens das 27fache Gewicht des Größtkorns haben. Die Formel ist somit nur eine entsprechende Umrechnung über das Volumen der Kugel. Würde ein Würfel mit der Kantenlänge des dreifachen D_{95} entnommen, so wäre dies ca. das 50fache Gewicht (51,6fache).

Die Schüttdichte ist teilweise schwer ermittelbar oder bei der Probenahmeplanung nicht ausreichend bekannt. Sie ist jedoch für die Berechnung der Probenmengen nicht von Bedeutung, wenn man nur die notwendigen Probenvolumina kennen will. Demzufolge wird für die Berechnung im Rahmen der Probenahmeplanung in erster Linie das Probenvolumen verwendet.

Die max. Korngröße ist für die Berechnung der Probenahmemengen (sowohl Einzel- als auch Sammelprobe) extrem wichtig, da die Probenahmemenge direkt proportional der dritten Potenz der Korngröße ist.

⁶ Siebschnitte <10mm von (vorzerkleinerten) Siedlungsabfällen haben in der Regel einen oberen Heizwert von <6600kJ/kg TS und sind somit als heizwertarm anzusehen.

3.2.2 Mindestmenge der Proben (sample size)

Für die Ermittlung der Mindestmenge der Probe wird folgende Formel angewandt. Zweckmäßigerweise handelt es sich dabei um eine aus mehreren Einzelproben bestehende Sammelprobe.

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

M_{sam} Mindestmenge der Probe in g

D_{95} Größtkorn (definiert als 95%-Perzentil) in cm

ρ Schüttdichte des Materials in kg/m^3

Die Technischen Spezifikationen der CEN TC 292 gehen dabei von der Partikeldichte aus. Da die betrachteten Materialien aber selbst für ein und denselben chemischen Parameter Partikel mit unterschiedlicher Dichte enthalten und die Dichte der einzelnen Partikel einer Messung vor Ort wesentlich schwerer zugänglich sind wird in der Folge bei den Untersuchungen die Schüttdichte verwendet. Auch wird damit die Frage, wie geschäumte oder poröse Materialien in Bezug auf die Partikeldichte zu handhaben sind, umgangen, da die Technischen Spezifikationen dazu keine näheren Festlegungen treffen. Da die Schüttdichte in den meisten Fällen geringer ist als die Partikeldichte, werden damit tendenziell zu kleine Probenmassen gezogen.

g Korrekturfaktor für die Korngrößenverteilung; da die Korngrößenverteilung des Materials nicht exakt bekannt ist, wird hier üblicherweise abgeschätzt; Information über Siebschnitte kann hier genutzt werden. g werden Werte zwischen 0,25 und 1 zugewiesen.

p Anteil der Partikel, welche die zu untersuchende Charakteristik aufweisen. Da dieser Wert nicht bekannt ist, wird hier üblicherweise von einem Richtwert (0,02; 0,1) ausgegangen;

CV angestrebter Variationskoeffizient von p in der Probe (entspricht dem durch die Probenahme verursachten statistischen Fehler) ausgedrückt als Bruch von 1. Meist wird einer Probenahme ein Fehler von 10% (also 0,1) „erlaubt“.

Erläuterungen: Die Mindestmenge der Sammelproben ist direkt mit dem angestrebten Variationskoeffizienten des Anteils der Partikel mit der zu untersuchenden Charakteristik in der Probe verknüpft. Die Formel wird aus der Binomialstatistik abgeleitet: Sie gibt die Anzahl der Teilchen an, die man nehmen muss, um mit dem gewählten Variationskoeffizienten den Anteil p in der Probe zu haben. Die restliche Formel ist nur eine Umrechnung über das Volumen der Kugel.

g gibt den Korrekturfaktor für die Korngrößenverteilung an, d.h. bei breiter Korngrößenverteilung muss weniger Probe gesammelt werden als bei gleich großen Partikeln. Der Korrekturfaktor von 0,25 geht davon aus, dass das Größtkorn (definiert als 95%-Perzentil mindestens viermal so groß wie das Kleinstkorn ist (definiert als 5%-Perzentil) Die Korngrößenverteilung kann sehr schwanken, je nachdem, welches Material beprobt wird. Daher wird für die Probenahmeplanung anfangs ein Korrekturfaktor von 1 angenommen (worst case). Die Probenahmemenge kann dann vor Ort reduziert werden, wenn die Verteilung entsprechend besser eingeschätzt werden kann und die Werte 0,5 ($4 > D_{95} / d_5 > 2$) bzw. 0,75 ($2 > D_{95} / d_5 > 1$) angewendet werden. Bei Gy (Gy, 1992, S. 90) findet sich auch noch ein $g = 0,4$, für einseitig durch ein Sieb definierte Kornverteilungen. $g = 0,25$ entspricht dabei einer nach beiden Seiten offenen Korngrößenverteilung. Beides wurde in die Technischen Spezifikationen nicht übernommen bzw. leicht abgeändert.

p ist der kritischste Parameter in dieser Formel. Je mehr Teilchen den Analyten enthalten, desto geringer wird die Mindestmenge der Sammelprobe. Theoretisch müsste also z. B. beim Brennwert, wenn alle Teilchen brennbar sind, die Probenmenge null sein, da der Binomialteil der Formel gegen null geht.

Diese Zahl kann geschätzt werden über die bereits in einem Vorversuch erhaltenen Mittelwerte der Konzentration eines Materials, wenn man in Massenverhältnisse umrechnet. Sie wurde für eine Abschätzung aus dem vorhandenen Datenmaterial, dort wo es sinnvoll ist, berechnet. Allerdings geht eine derartige Berechnung davon aus, dass der Analyt in den jeweiligen Teilchen auf nur einem Konzentrationsniveau (z. B. 100%) vorliegt.

Bei den Parametern Wassergehalt und Glühverlust macht diese Berechnung nur beschränkt Sinn, die Ergebnisse spiegeln die Praxis nicht wieder. Bei Chlor kommt man zu einem sinnvollen Ergebnis, wobei man jedoch davon ausgehen kann, dass auch hier die jeweiligen Teilchen nicht zu 100 % Chlor enthalten werden. Der Massenanteil von Chlor in PVC beträgt max. 56 %, dies kann berücksichtigt werden.

Bei den Schwermetallen werden bei einer derartigen Berechnung die erforderlichen Probenmengen z. T. sehr hoch (je nachdem wie gering die mittlere Konzentration ist), bzw. das wünschbare CV groß (z. B. 0,4 statt 0,1).

Wenn der Wert für p nicht besser geschätzt werden kann als über eine Berechnung aus den Konzentrationswerten, kann dies jedoch für einen worst-case-Ansatz verwendet werden. (Ausnahme: die Konzentrationen schwanken sehr stark und die zu bestimmende Konzentration ist wesentlich niedriger als im Durchschnitt)

Anschließend der Vergleich der Probenmasse, wie sie die ÖNORM S2123 und die Technischen Spezifikationen der CEN TC 292 vorsehen (Abbildung 3.4):

Korngröße [mm]	Probe min. lt. S2123 [kg]	Probe min. lt. CEN TC 292 * [kg]
3	2	0,002
5	2	0,008
10	2	0,064
15	2	0,22
20	2	0,51
30	2	1,7
40	2,4	4,1
50	3	8,0
60	3,6	14
70	4,2	22
80	4,8	33
90	5,4	47
100	6	64
150	9	216
200	12	513
250	15	1002
300	18	1732
*g=0,5; p= 0,02; Dichte= 200kg/m ³ ; CV= 0,2		

Abbildung 3.4: Vergleich der minimalen (Sammel-)Probenmasse laut ÖNORM S2123 (Übereinstimmungsuntersuchung) und der Probenmasse laut der Technischen Spezifikationen der CEN TC 292 (grundlegende Charakterisierung)

3.2.3 Anzahl der zu nehmenden Proben

Für die Ermittlung der Anzahl der zu nehmenden Sammel-/ Mischproben wird folgende Formel angewandt:

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

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

σ_w Standardabweichung innerhalb einer Sammel-/ Mischprobe in Konzentrationseinheiten

σ_b Standardabweichung zwischen den Sammel-/ Mischproben in Konzentrationseinheiten

σ_a Standardabweichung der Analyse in Konzentrationseinheiten

m Anzahl der Einzelproben pro Sammel-/ Mischprobe

Für die Anwendung und eventuell notwendige Adaptierung dieses statistischen Modells ist eine Grundcharakterisierung der zu untersuchenden Abfallart notwendig. Diese Grundcharakterisierung soll für die heizwertreichen Abfallfraktionen aus der mechanischen Abfallbehandlung (MA) und der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA) erstmals anhand von ausgewählten Leitparametern im Rahmen dieses Projekts durchgeführt werden.

3.2.4 Identifikation von Leitparametern

Um die Kosten für das Projekt einzugrenzen, ist es notwendig, das statistische Modell anhand von einigen ausgewählten Leitparametern zu untersuchen und zu verifizieren, welche für die betrachtete Problematik in ihrer Gesamtheit möglichst repräsentativ sind.

Als Leitparameter werden die Parameter Brennwert, Glühverlust und die Gesamtgehalte an Cadmium, Kupfer und Chlor vorgeschlagen.

Für diese Auswahl an Leitparametern wurden Daten aus vorangegangenen Projekten mit MBA-Material bzw. einer Mischkunststofffraktion ausgewertet. In der Abbildung 3.5 sind die relativen Standardabweichungen angegeben.

Parameter		MBA-Material	MBA-Material	Material aus gelber Tonne
		rel. Standardabw.	abs. Standardabw.	rel. Standardabw.
Ho kor.	[kJ/kg TS]	11	2.157	7
GV	[%]	7	5,9	4
Cl	[%]	43	0,3	48
Cu	[mg/kg TS]	164	2.011	
Cd	[mg/kg TS]	98	1,5	95
As	[mg/kg TS]	70		
Be	[mg/kg TS]	73		
Hg	[mg/kg TS]	80	0,2	452
F	[mg/kg TS]	81		
S	[mg/kg TS]	39		
Br	[%]	92		
J	[%]	120		
Ba	[mg/kg TS]	48		
Co	[mg/kg TS]	116		
Cr ges	[mg/kg TS]	124		
Mn	[mg/kg TS]	111		
Ni	[mg/kg TS]	117		
Pb	[mg/kg TS]	136		
Sb	[mg/kg TS]	68		
Se	[mg/kg TS]	18		
Tl	[mg/kg TS]	21		
V	[mg/kg TS]	54		
Zn	[mg/kg TS]	72		
PCB	[mg/kg TS]	94		
SiO ₂	[mg/kg TS]	38		
CaO	[mg/kg TS]	24		
Fe ₂ O ₃	[mg/kg TS]	61		
Al ₂ O ₃	[mg/kg TS]	31		
MgO	[mg/kg TS]	39		
K ₂ O	[mg/kg TS]	56		
Na ₂ O	[mg/kg TS]	52		

Abbildung 3.5: Standardabweichungen aus Daten über heizwertreiche Fraktionen aus MBA-Material (4 Anlagen Sommer- und Wintersaisonen) bzw. die ÖKK - Mischkunststofffraktion

Es wurden dabei Daten von 4 MBA - Anlagen, die jeweils im Sommer und im Winter beprobt und analysiert wurden ausgewertet. Als Datengrundlage wurden jeweils Datensätze mit 92 (Mischkunststoff) bzw. 120 (MBA - Material) Untersuchungsproben verwendet.

Für den Leitparametersatz wurden zwei Parameter ausgewählt, die eine relativ geringe Standardabweichung aufweisen. Dies sind die Parameter Brennwert und Glühverlust. Dadurch soll sichergestellt werden, dass im weiteren Verlauf des Projekts in jedem Fall Daten gewonnen werden, die sich gut für eine statistische Auswertung mit relativ geringen resultierenden Messunsicherheiten eignen.

Auf der anderen Seite wurden zwei Parameter ausgewählt (Kupfer und Cadmium), die nicht nur für die Charakterisierung der heizwertreichen Fraktion in Bezug auf eine Qualitätssicherung sehr wichtig sind, sondern die zu den schwierigsten Parametern zählen, wenn man die Standardabweichungen betrachtet. Der Grund ist, dass diese Parameter zum Teil in sehr hochkonzentrierter Form und schlecht verteilt im MBA - Material auftreten. Kupfer kommt in Form von Kabeln, Rohren, Blechen, Messingteilen und als Bestandteil von Elektronikschrott im Restmüll vor. Cadmium tritt in PVC mit Cd/Ba-Stabilisatoren oder Cd-Pigmenten sowie in NiCd - Akkumulatoren auf. Weitere derartige Schwermetalle sind z.B. Blei, Chrom, Nickel und Zink⁷. Ziel des Projekts ist es, für derartige Parameter die resultierende Messunsicherheit für ein gewünschtes Probenahme-, Probenaufbereitungs- und Analysenverfahren bestimmen zu können. Des Weiteren liegen die beiden Parameter in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen in MA/MBA Material vor.

Der Parameter Chlor wurde als Leitparameter ausgewählt, weil er für die Qualitätssicherung von Sekundärenergieträgern sehr wichtig ist. Des Weiteren wäre aufgrund der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden ein Vergleich mit statistischen Ergebnissen anderer Parametern nur schwer möglich. Zudem liegt die relative Standardabweichung in einem mittleren Bereich im Vergleich zu derjenigen anderer Parameter. Der Gehalt liegt wiederum um eine Größenordnung über dem von Kupfer. Dadurch wird mit der Auswahl der Leitparameter der Bereich der möglichen Streuweiten gut abgedeckt.

Allgemein muss festgestellt werden, dass es aufgrund der vorhandenen Daten nicht möglich ist, festzustellen, ob die genannten Standardabweichungen einzig aus den auftretenden zufälligen Fehlern bei Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse resultieren, oder ob es sich zusätzlich um tatsächliche Streuungen in der Materialzusammensetzung handelt. Dies ist insofern schwierig, da es derzeit kein MA/MBA-Material (oder vergleichbares Material) mit homogener Zusammensetzung gibt, an dem man die Fehler der Analysenmethode (inkl. Probenahme und Probenaufbereitung) testen könnte. Auch kann aus einem solchen Versuch nicht auf die Messunsicherheit geschlossen werden, welche sich aus der Beprobung von heterogenem Material ergibt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die vorhandenen Standardabweichungen auf jeden Fall die auftretenden zufälligen Fehler bei Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse mit einschließen.

⁷ vgl.: Skutan, Cencic, 2002

3.3 Probenaufbereitung

Die Probenaufbereitung stellt das Bindeglied zwischen den Analysevorschriften für die Bestimmung der einzelnen Parameter und der Probenahme dar. Die Probenahme an sich liefert die Proben mit einer unveränderten Korngrößenverteilung des zu untersuchenden Materials, sofern nicht bereits im Rahmen der Probenahme z.B. Schneidwerkzeuge eingesetzt wurden, um nur Teile der Einzelkörner zu gewinnen.

Die Analysenvorschriften fordern aber in der Regel eine maximale Korngröße der Laborprobe im Bereich von 250µm bis 4mm (für mineralische Proben 80µm). Zumindest den oberen Bereich dieser Forderung sollte die Probe daher erfüllen, die weiteren Zerkleinerungs- und Homogenisierungsschritte müssen ohnehin in der Verantwortung der Analyse verbleiben. Die Aufbereitung von Proben von mechanisch oder mechanisch-biologisch behandeltem Abfall ist in Österreich noch nicht umfassend geregelt. Lediglich die für die Umsetzung der Deponieverordnung durchzuführende Heizwertbestimmung ist bereits durchgehend genormt (Österr. Normungsinstitut, ÖNORM S2118-1, 2001).

Üblich ist es, die Aufbereitung unabhängig von einzelnen Analyseverfahren zu beschreiben, um die Probe in den ersten Schritten für die nachfolgenden Analysen gemeinsam aufzubereiten zu können und dabei einer Übereinkunft zu folgen. Dies ist z.B. in der, die Beprobung fester Brennstoffe regelnden, DIN 51701 (Deutsches Institut für Normung, 1985) Serie der Fall, wo die einzelnen Analysevorschriften eine - nach 51701 Teil 3 Probenahme und Probenvorbereitung - behandelte Probe als Ausgangspunkt für die jeweilige Analyse fordern. Aufgrund der unterschiedlichen Stoffeigenschaften von Sekundärenergieträgern und den in DIN 51701 vor allem beschriebenen Kohlen, ist dieses Konzept aber nicht für die hier besprochenen Fraktionen anwendbar. Die Regelwerke anderer Länder und bestehende Qualitätssicherungskonzepte für Substitutbrennstoffe geben aber nützliche Anhaltspunkte für eine zu schaffende Aufbereitungsvorschrift, wie in der Folge aufgezeigt wird.

Bei der Probenaufbereitung werden 2 Grundoperationen eingesetzt: Zerkleinern und Teilen. Zur Kontrolle wird des weiteren eine Siebung eingesetzt. Aus den oben beschriebenen qualifizierten Stichproben wird so eine zerkleinerte, verjüngte, also an Volumen und Masse geringere Misch- oder Sammelprobe gewonnen, um die Anzahl der durchzuführenden Analysen so gering wie nötig zu halten.

Der Finnische Standard SFS 5875 (Finnish Standard Association SFS, 2000) „Solid recovered Fuel, Quality control system“ erlaubt daher auch eine Zerkleinerung auf eine Korngröße <25mm sowie eine Verjüngung durch Häufung und Vierteln.

Detailliert wird die Probenaufbereitung in der bereits erwähnten ÖNORM S 2118 Teil 1 „für die Bestimmung des Brennwertes (H_o) von mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen und vergleichbaren Materialien“ vorgeschlagen. So findet nach der Probenahme vor Ort noch eine Vereinigung der qualifizierten Stichproben zu einer Sammelprobe statt, aus der

mittels Riffelteiler oder Mischkreuzverfahren die Laborprobe gewonnen wird. Für den Transport wird Luftdichtheit gefordert. Eine weitere Teilung führt zur Laborprobe (ca. 40 kg, feucht). Die weiteren Schritte sind eine Trocknung, das Aussortieren und Wägen von Inertstoffen (wie Metallen, Steinen, Keramik, Glas) und die darauf folgenden Siebungs- und Zerkleinerungsschritte. In 2 Stufen, mit einem dazwischen liegenden Verjüngungsschritt, wird dabei eine Zerkleinerung von 100% der Probe kleiner 4 mm und von min. 98% der Probe <0,25mm gefordert. Als Zerkleinerungsaggregate werden eine Schneidmühle (1. Stufe) und eine Ultrazentrifugalmühle (2. Stufe) als zweckmäßig erachtet. Nach einer Homogenisierung und nochmaliger Verjüngung erhält man die Analysenprobe. Die S2118-1 beschreibt damit den gesamten Aufbereitungsweg von der Probe zur Analysenprobe.

Die Bundesgütegemeinschaft für Sekundärbrennstoffe vergibt für Sekundärbrennstoffe ein Gütezeichen (RAL). Dafür wurden auch die Probenahme, Probenaufbereitungs- und Analysevorschriften erarbeitet (Bundesgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe e. V., 2002). Die Probenaufbereitung geht dabei von einer durch Homogenisieren und Vierteln oder mittels automatischer Probenteilung (z.B. Lochblech) gewonnenen 10 l Mischprobe (=Laborprobe) aus. Dabei hat der Transport ins Labor in feuchtigkeitsundurchlässigen und weitgehend luftdichten Behältnissen zu erfolgen. Zunächst wird die Laborprobe auf ca. 30mm zerkleinert. Danach werden, sofern vorhanden, Stoffe, die den weiteren Zerkleinerungsprozess stören (wie Glas, Steine, FE-Metalle) aussortiert und dokumentiert (Masse, Qualität, Foto). In mehreren Teilungs- und Zerkleinerungsschritten ist die Probe auf <1mm zu zerkleinern, um min. 200ml einer möglichst homogenen Probenmenge zu gewinnen. Dabei ist das Probematerial gegebenenfalls mit Stickstoff oder Trockeneis zu versprühen, um auch zähe Bestandteile vollständig zu zerkleinern.

In der Richtlinie LAGA PN 98⁸ wird die Durchführung der Probenverjüngung, um aus der Mischprobe (gebildet aus den Einzelproben) die Laborprobe zu erhalten, beschrieben. Demnach hat die Laborprobe - je nach maximaler Korngröße - ein Volumen von 4 bzw. 10 l (20 < Korngröße in mm ≤ 50 bzw. 50 < Korngröße in mm ≤ 120). Als geeignete Verfahren zur Probenverjüngung werden das fraktionierende Schaufeln, Aufkegeln und Vierteln, die Verwendung eines Riffelteiler oder Rotationsteiler sowie für feinkörniges Gut, der Probenstecher genannt. Für den Transport wird gefordert, dass die Transportbehältnisse dicht verschließbar sein müssen und bei den vorgeschlagenen Behältnistypen wird zwischen Metall- und Glasgefäßen für das Probematerial für die Untersuchung auf organische und PE-Gefäßen bzw. Säcken für das Material zu Untersuchung auf anorganische Parameter unterschieden.

Die Arbeitsgruppe CEN/BT/TF118 „Solid Recovered Fuels“ befasst sich auf europäischer Ebene mit der Entwicklung einer Norm für heizwertreiche Abfallfraktionen. Details zur

⁸ vgl.: LAGA, Landesarbeitsgemeinschaft Abfall, 2002

Probenaufbereitung sind im zur Verfügung gestellten Draft 7 noch nicht enthalten⁹. Die Teile der italienischen Normserie UNI 9903 „Non mineral refuse derived fuels“ (RDF) sind leider nur in der Landessprache verfasst¹⁰.

Zunächst fällt die teilweise große Freiheit, welche die Normen dem Anwender in der Probenaufbereitung lassen, auf, wenn man den Reglementierungsgrad der vor- und nachfolgenden Schritte im Vergleich dazu betrachtet. Bei den detaillierteren Werken (Bundesgütegemeinschaft, S2118) herrscht aber grundsätzliche Übereinstimmung in der Vorgehensweise, auch wenn Siebschnitte anders angesetzt werden und die direkte Vergleichbarkeit von Ergebnissen damit schwierig bleibt. Dem könnte aber in der Zukunft die Arbeitsgruppe der CEN Abhilfe schaffen. Im Vergleich zum Probenahme- bzw. Probenaufbereitungskonzept des Projekts fällt vor allem die im Konzept für die Fraktion >100mm vorgesehene Zerkleinerung der Probe mittels Zweiwellenzerkleinerer vor Ort auf, die über die Praxis der Normung hinausgeht. Zusammenfassend kann auch nach der Recherche an dem gewählten Konzept festgehalten werden. In der Festlegung der Durchführung der Beprobung wird neben den Aggregaten auch der Transport der Proben zu beschreiben sein.

⁹ vgl.: Sjöberg, 2002

¹⁰ vgl.: Sjöberg, 2002

4 Lösungsansatz

Ziel der chemischen Charakterisierung ist die Bestimmung der Stoffgehalte. Dabei ist es Stand der Technik von zugänglichen Stoffgehalten¹¹ auszugehen.

Aus dem oben dargelegten Stand der Untersuchungen ergibt sich folgendes Bild. Mangels eines homogenen standardisierten Versuchsmaterials gibt es keine Kenntnis über den Aufschluss- oder Analysenfehler, nur der Rahmen ist aus Laborvergleichstests bekannt. Unter diesen Bedingungen sind Aussagen über die Standardabweichung der mittleren Gehalte zwischen Beurteilungsmengen (between batch) oder zwischen qualifizierten Stichproben (within batch) nur begrenzt möglich. Als sinnvoll werden allerdings statistische Aussagen über die gesamten auftretenden Fehler von Sammelproben aus qualifizierten Stichproben über die gesamte Beurteilungsmenge angesehen.

Durch die Auswahl von Leitparametern anstatt der gesamten Liste an relevanten Parametern kann eine höhere Anzahl an Sammelproben analysiert und danach statistisch ausgewertet werden. Dabei sind bei den gering schwankenden Leitparametern Heizwert und Glühverlust weniger Bestimmungen nötig als bei Chlor, Kupfer und Cadmium.

Dabei werden, analog zur ÖNORM S2123 und zu den Begriffen der CEN TC 292 (bzw. der prEN 14899:2004) aus Einzelproben die Sammelproben bzw. Mischproben hergestellt. Eine zerkleinerte und verjüngte Sammel-/Mischprobe, also eine Teilprobe, wird dann als Laborprobe zur weiteren Aufbereitung und Analyse ins Labor gebracht. Das Mischen nimmt die rechnerische Mittelwertbildung sozusagen physikalisch vorweg und ist in dem Bereich sinnvoll, wo sich der größte Anteil an Streuung des Ergebnisses um den (unbekannten) wahren Gehalt aus der Probenahme und Aufbereitung ergibt. Um die Unsicherheit von Aufschluss und Analyse, so sie nicht systematisch ist, weg zu mitteln, wird dann der Weg der rechnerischen Mittelwertbildung beschränkt. Am Schluss steht dann - auf der Basis von Annahmen und Bedingungen sowie statistischen Berechnungen – eine Aussage über die statistische Sicherheit (Vertrauensniveau, Vertrauensintervall) der durchgeführten Probenahme bzw. eine mögliche Angabe der Anzahl an zu analysierten Sammel-/Mischproben mit denen bei einem gewissen Vertrauensniveau näherungsweise ein gewünschter Vertrauensbereich des Messergebnisses erreicht werden kann für eine zukünftige Untersuchung.

¹¹ Zugänglich im Sinne von durch Probenahme, Aufbereitung und Aufschluss nach dem Stand der Technik erschließbare Gehalte, nach dem Stand der Wissenschaft ist auch die Aufbereitung und der Aufschluss des Gesamtgehaltes - mit hohem Aufwand - machbar

5 Versuche

Im Rahmen der Untersuchungen wurden folgende Versuchskampagnen durchgeführt:

- ZEMKA, Lannach, April 2003
Lieferung von 5 Tagesproduktionen (LKW-Zug, Presscontainer) von der ZEMKA nach Lannach, Probenahme nach Feinzerkleinerung der gesamten Tagesproduktionen und Fe-Abscheidung, weitere Zerkleinerung, Verjüngung, Analyse auf Leitparameter
- ZEMKA, Lannach, April 2003:

Vergleich von

- Teilproben innerhalb einer Probe
- Misch- und Einzelproben gleicher Größe
- Proben unterschiedlicher Aufbereitungsfeinheit (4mm, 1mm)

alle mit Analyse auf (eingeschränkte) Leitparameter

- MA 48, Rinterzelt, Juni 2003:
Probenahme vom Abwurf, mehrstufige Aufbereitung und Verjüngung mit anschließender detaillierter Analyse in Verbindung mit der
- Fernwärme, Spittelau, Juni 2003:
Verbrennungsversuch¹²
- UDB, Oberpullendorf, August 2003:
Probenahme vom Abwurf, mehrstufige Aufbereitung und Verjüngung sowie (teilweise) feinere Aufbereitung <0,25mm mit Analyse auf eingeschränkte Leitparameter
- Thöni Kufstein, September 2003:
Siebung, Probenahme vom Abwurf, Vermischung, Aufbereitung und Verjüngung sowie Vergleich zweier Verjüngungsmethoden mit Analyse auf eingeschränkte Leitparameter und mit detaillierter Analyse
- ZEMKA, Zell/See Oktober 2003:
Probenahme vom Abwurf, Vermischung, Aufbereitung und Verjüngung mit anschließender detaillierter Analyse

¹² vgl.: Angerer et al., 2003

Im Laufe der Untersuchungen wurde das Probenahmekonzept verfeinert, immer vor dem Hintergrund der praktischen Anwendbarkeit. Dafür ist neben der anfallenden Kornklassen auch eine Abstimmung auf die jeweiligen Anlagencharakteristika (Umhausungen, Verladestation) mit Hinblick auf Korngrößen und Probenahmestellen notwendig. Deshalb werden die einzelnen Probenahmen im Detail nach Anlagen gegliedert beschrieben.

6 ZEMKA

6.1 Anlage ZEMKA

Eigner und Betreiber der Anlage Zell am See ist die Zentrale Müllklärschlammverwertungsanlagen GmbH (ZEMKA). Die Gesellschaft ZEMKA befindet sich im Besitz von insgesamt 34 Gemeinden der politischen Bezirke Zell am See und St. Johann im Pongau. Die Anlage wurde erstmals 1978 in Betrieb genommen und verfügt mittlerweile über eine Kapazität von 23.000 Mg pro Jahr (siehe Abbildung 6.1).

Betreiber	ZEMKA – Zentrale Müll-Klärschlammverwertungsanlagen Ges.m.b.H.
Standort	5700 Zell am See
Inbetriebnahme	1978
Jahreskapazität	23.000 t

Abbildung 6.1: Allgemeine Daten zur Anlage Zell am See

6.1.1 Input und Output der Anlage Zell am See

1999 wurden 20.955 Mg Restmüll, 1.453 Mg Klärschlamm, 1.757 Mg Sperrmüll und Gewerbeabfälle und 502 Mg diverse andere Abfälle behandelt (siehe Abbildung 6.2). Als Output fielen 9.951 Mg Deponiegut, 8.661 Mg heizwertreicher Materialien und 522 Mg Fe-Metalle an.

Die Deponiefraktion wird auf den Deponien Riederberg und Frohnleiten abgelagert. Die Fe-Metalle werden dem Schrotthandel zur stofflichen Verwertung übergeben. Seit Beginn 2004 wird die heizwertreiche Fraktion zur thermischen Verwertung nach Lenzing geliefert.

Input (1999)	Menge [Mg/a]	Output (1999)	Menge [Mg/a]
Restmüll	20.955	Deponiefraktion	9.951
Klärschlamm	1.453	heizwertreiche Fraktion	8.661
Sperrmüll und Gewerbeabfälle	1.757	Fe-Metalle	522
div. Reststoffe	502		
Summe Input	24.667	Summe Output	19.134

Abbildung 6.2: Input/Output der Anlage Zell am See 1999

6.1.2 Verfahrensbeschreibung der Anlage Zell am See

Der verfahrenstechnische Aufbau ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Zerkleinerung der Abfälle erfolgt mit einer Mehrzweckmühle. Durch die drei Zerkleinerungsbereiche Prallwerk, Mahlhahn und Rost wird für einen Großteil des Materials eine Körnung < 70 mm erzielt. Über dem Austragsband ist ein Überbandmagnet zur Abscheidung der Fe-Metalle angeordnet. Die Abfälle werden anschließend einem Trommelsieb mit einer Sieblochung von 100 mm zugeführt. Der Siebüberlauf wird in Presscontainer verdichtet und zur RVL Lenzing transportiert. Der Siebdurchgang wird in eine Rottetrommel gefördert, wo er mit Klärschlamm aus der Kläranlage „Zeller Becken“ vermischt und gerotet wird. Klärschlamm aus anderen Kläranlagen kann aus verfahrenstechnischen Gründen erst später auf den Rotteplatten zugegeben werden.

Charakteristika der mechanischen Behandlung	Zerkleinerung, Fe-Abscheidung, Siebung (100 mm), Klärschlamm dosierung, Homogenisierung
Charakteristika der biologischen Behandlung	Rottetrommel, 3 Wochen technisch belüftete Rotteboxen + 10 Wochen quasistatische, technisch belüftete, bewässerte Mietenrotte
Gesamtrottedauer	ca. 13 Wochen
Hauptrotteverfahren	umhauste Mietenrotte (Wendetechnik)
Abluftbehandlung	Flächenbiofilter

Abbildung 6.3: Verfahrensspezifische Daten der Anlage Zell am See

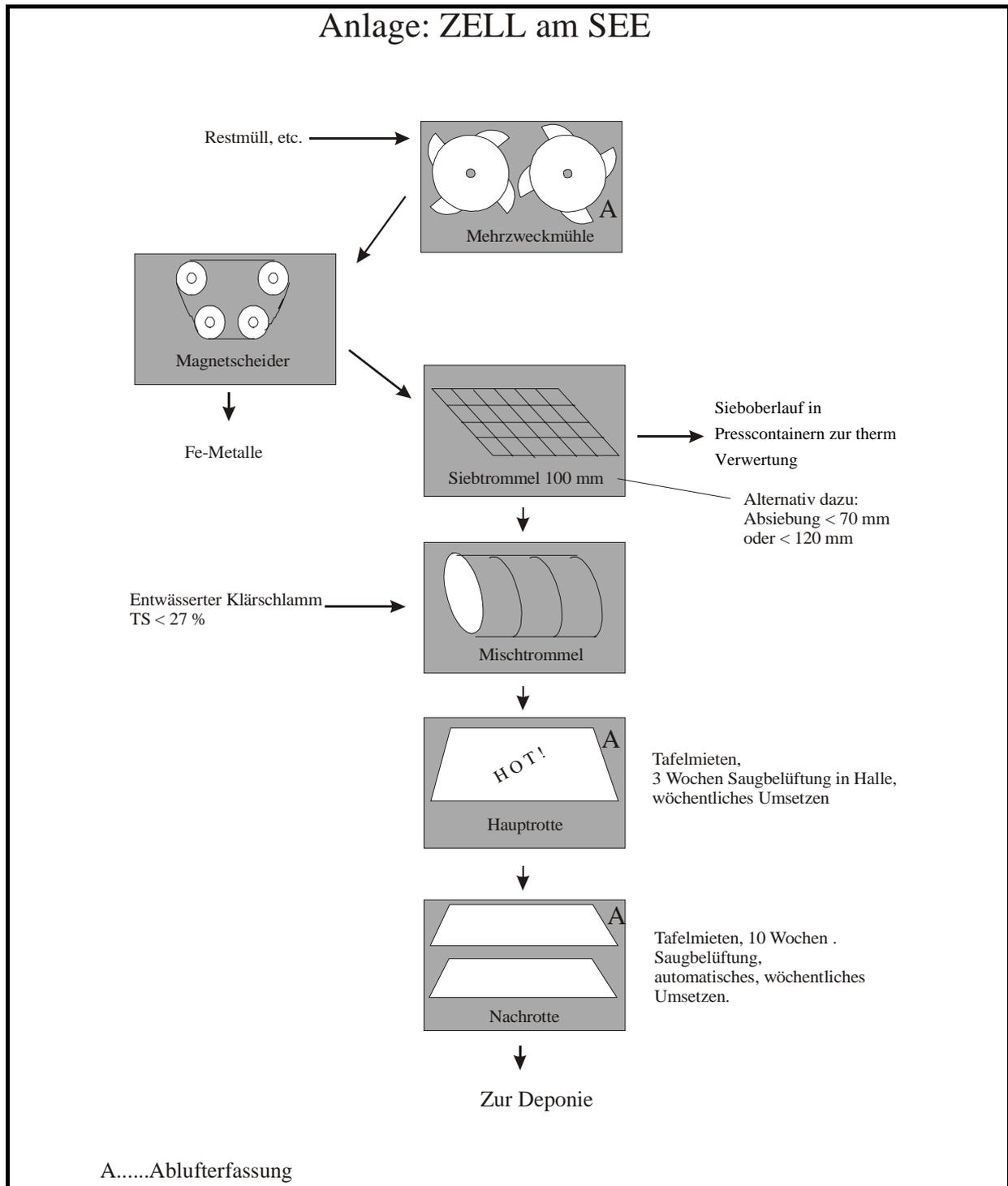


Abbildung 6.4: Fließbild der Anlage Zell am See

Anlässlich eines Vorortbesuchs bei der ZEMKA am 10.02.03 wurden die folgenden Aufnahmen von der heizwertreichen Fraktion gemacht.



Abbildung 6.5: ZEMKA Fraktion >100mm, Förderband zur Verladung [10.02.2003, 14:23]



Abbildung 6.6: ZEMKA Fraktion >100mm, Förderband zur Verladung [10.02.2003, 14:25]

6.2 Probenahme und Probenaufbereitung

Für die Beprobung des Materials der ZEMKA wurden 5 LKW-Züge (Tagesproduktion) der heizwertreichen >100mm Fraktion der MBA Zell am See nach Lannach zur Aufbereitung bei der Fa. Saubermacher transportiert und ähnlich wie Ersatzbrennstoff für die thermische Verwertung im Drehrohfen aufbereitet. Die Aufbereitung wurde nur zum Zweck der Probenahme durchgeführt.

6.2.1 Geplante Probenahme und Probenaufbereitung

Mit den in Tabelle 6.1 gezeigten Vorgaben und Annahmen wurde die Probennahme und Aufbereitung der Fraktion ZEMKA >100mm geplant.

Tabelle 6.1: Vorgaben u. Annahmen für die Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahmeschritte ZEMKA/Lannach April 2003

statistischer Parameter	Zerkleinerung		Probenaufbereitung Schneidmühle Schritt 3
	Doppelwellenzerkleierer Schritt 1	Doppelwellenzerkleierer Schritt 2	
Vorgaben bzw. Annahmen:			
durchschnittliches Größtkorn (95-Perzentil) in mm	30	15	1
durchschnittliche Schüttdichte in kg/m ³	90		
Korrekturfaktor für Korngrößenverteilung	1		0,25
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (Richtwert)	2%		
gewählte Menge Sammelprobe in Liter	1.000	10	hängt von der Analyse ab
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Chlor	1,31%		
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Kupfer	0,12%		
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Cadmium	0,05%		
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) GV	79,75%		

Damit wurde, unter Berücksichtigung der in Abschnitt 3.2.2 bereits erläuterten Vereinfachung (Schüttdichte statt Partikeldichte) die Gleichung für die Probenmasse auf den Variationskoeffizienten (CV) umgeformt.

$$CV = \sqrt{\frac{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot D_{95}^3 [cm^3] \cdot g \cdot \frac{1-p}{V_{Probe} [dm^3] \cdot 1000 \left[\frac{cm^3}{dm^3} \right] \cdot p}}{}} \cdot 100\%$$

wobei

$$V_{Probe} = \frac{M_{Probe}}{\rho_{Schüttung}}$$

In der Folge sind die relativen Standardabweichungen als Maß für den Fundamentalfehler der Probenahme als Wurzel aus der Summe der Fehlerquadrate angegeben.

$$CV_{Gesamt} = \sqrt{CV_{Schritt1}^2 + CV_{Schritt2}^2 + CV_{Schritt3}^2}$$

Die Abbildung 6.7 zeigt die Resultate der Abschätzung des Fundamentalfehlers für die Probenahmeschritte.

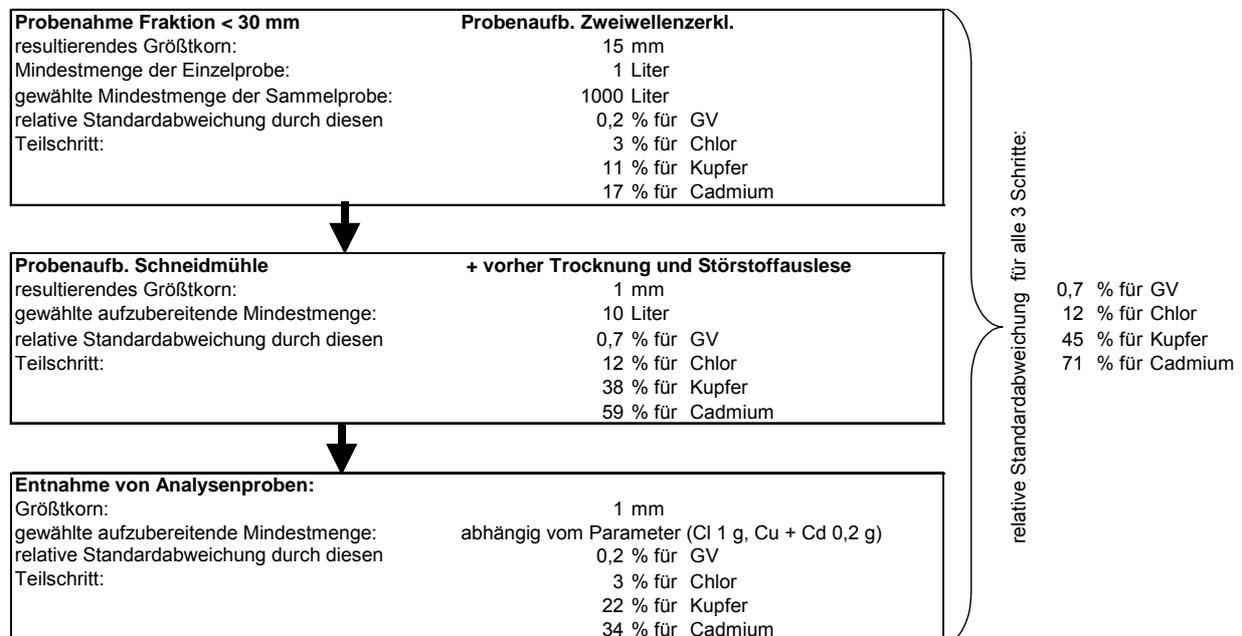


Abbildung 6.7: Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahmeschritte ZEMKA/Lannach April 2003 (Planung 1), die Vorgaben für die Abschätzung sind der Tabelle 6.1 zu entnehmen

Geplant war dabei die Gewinnung von Sammel-/Mischproben aus dem auf <30 mm zerkleinerten MBA-Material. Die Sammel-/Mischproben sollen aus je 20 Einzelproben zu je 50 Liter bestehen. Die so gewonnenen 10 Mischproben pro LKW-Zug sollten dann mit dem Doppelwellenzerkleinerer auf <15mm (Spaltweite des Zerkleinerers) zerkleinert und mittels Viertelteilung verjüngt werden. Nach mehrfacher Verjüngung wird die 10 Liter Feldprobe erhalten. Diese wird im Labor nach Trocknung und Störstoffauslese mittels Schneidmühle auf <1mm zerkleinert. Die Entnahme der verschiedenen Analysenproben stellen den letzten betrachteten Probenahmeschritt dar.

Des Weiteren werden Untersuchungen zur Notwendigkeit der aufwändigen Homogenisierung und Verjüngung mittels Viertelteilung (oder einer anderen Methode) sowie Untersuchungen zu unterschiedlichen Aufbereitungsschritten im Labor durchgeführt.

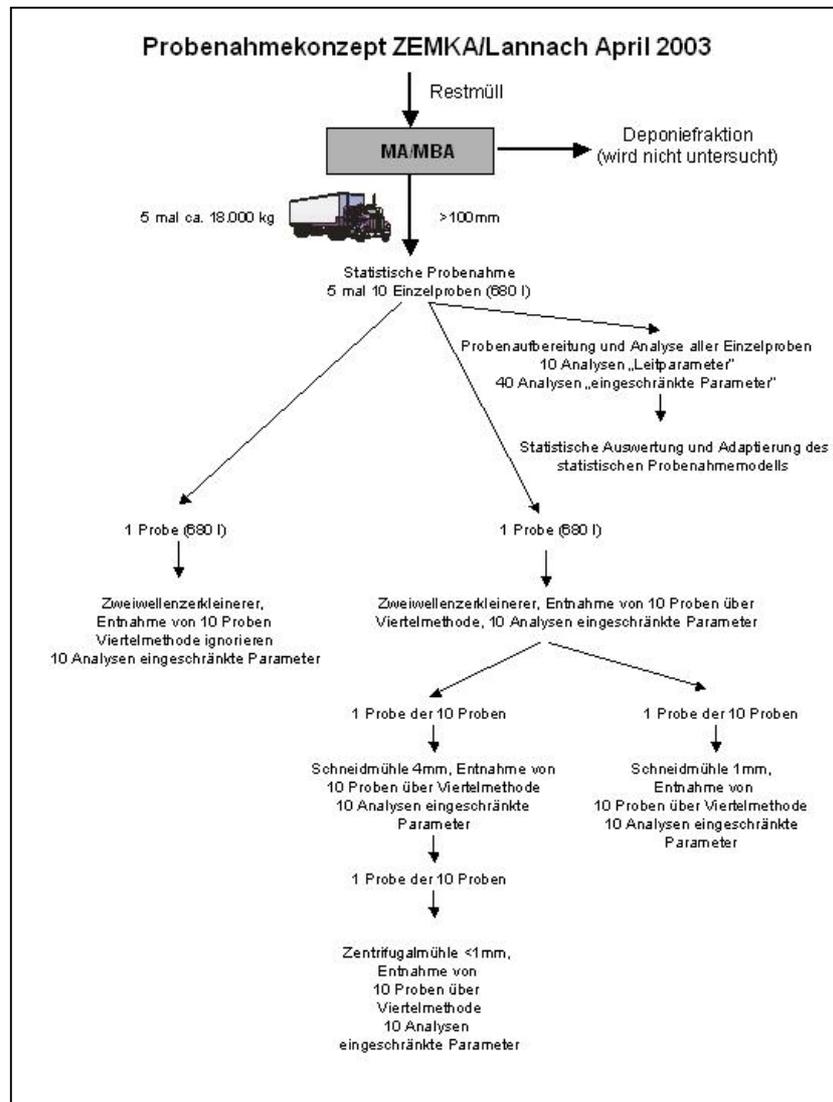


Abbildung 6.8: Probenahmekonzept für die Untersuchungen bei der Fraktion ZEMKA/Lannach

Die Durchführung der Probenahme weicht mitunter aufgrund betriebsbedingter Ereignisse von der geplanten Vorgehensweise ab, daher wird sie anhand von Probenahmeprotokollen aufgezeichnet. In der Folge wird die Beprobung des Materials der ZEMKA dargestellt.

6.2.2 Durchgeführte Probenahme und Probenaufbereitung

ZEMKA/Lannach	Beschreibung	Anmerkungen
Fraktion	> 100mm, Fe Abscheider, d_{95} ca. 250mm, $g=0,5$	
Betrachtete Produktionsmenge	5 Tagesproduktionen à 18 t	
Verjüngung	keine	Die ganze Tagesproduktion wurde der Zerkleinerung zugeführt, wie bei der Herstellung von Ersatzbrennstoff für die Stirnfeuerung (einblasbar) eines Drehrohrs zur Klinkerherstellung
Aufbereitung 1	2 Zerkleinerer (< 30 mm) und Fe-Abscheidung	Volumenverringering
Probenahme	Vom Abwurf in 90 sec Abständen eine Einzelprobe á 50 l mittel PE-Kiste bzw. Einzelproben á 1.000 l	Geringe Windverfrachtung, Trocknung des Materials durch Wärmeentwicklung im Zerkleinerer
	Tagesproduktion 1: Nr.: 1.1-1.10	Einzelproben 1.000 l
	Tagesproduktion 2: Nr.: 2.1-2.10	Sammel-/Mischproben 1.000 l
	Tagesproduktion 3: Nr.: 3.1-3.10	Sammel-/Mischproben 680 l
	Tagesproduktion 4: Nr.: 4.1-4.10	Sammel-/Mischproben 680 l
	Tagesproduktion 5: Nr.: 5.1-5.10	Sammel-/Mischproben 680 l
	Sammel-/ Mischprobenbildung am Beispiel Tagesproduktion 2: Erste 50 l → Sammel-/ Mischprobe 2.1 Zweiten 50 l → Sammel-/ Mischprobe 2.2 Dritten 50 l → Sammel-/ Mischprobe 2.3 ... Elften 50 l → Sammel-/ Mischprobe 2.1 usw.	
Aufbereitung 2	Doppelwellenzerkleinerer, Endkorngröße 15 mm	Die Einzelproben bzw. Sammel-/ Mischproben wurden getrennt aufbereitet.
Verjüngung	Viertelteilung auf 10 l Laborprobe	Schaufel, in mehreren Schritten (meist 3)
Laborprobe	Je 10 l	

Abbildung 6.9: Probenahme- und Probenaufbereitungsschema ZEMKA/Lannach

6.2.3 Allgemeines für die untersuchten Tagesproduktionen ZEMKA/Lannach

Das ZEMKA-Material wurde in der Box 1 am Betriebsgelände in Lannach zwischengelagert. Die Aufgabe in den Terminator (Zerkleinerungsaggregat) erfolgte mittels Radlader. Vor dem Zerkleinerungsbeginn wurde die Zerkleinererkombination leergefahren und die Fe-Abscheiderrutsche geleert. Für den Betrieb des Aggregats war das Saubermacher/Thermo Team Personal verantwortlich. Bei der Be-/Entladung eines Sattelzuges mit der sonst produzierten heizwertreicher Fraktion musste die Probenahme für ca. 30 min unterbrochen werden.

Aufgrund der hohen Anlagenauslastung war eine Trennung und anschließende Verwiegung des Fe-Anteils nicht machbar, weiters hätte die hohe Vermischung mit anhaftenden Materialien einer zusätzlichen händischen Sortierung bedurft.

Da nur Big Bags mit dem nominellen Fassungsvermögen von 680l erworben werden konnten, wurden bei der 1. Lieferung noch jeweils 1 ½ Big Bags Probe gezogen, danach wurde auf 680l je Probe reduziert (siehe Abbildung 6.10).

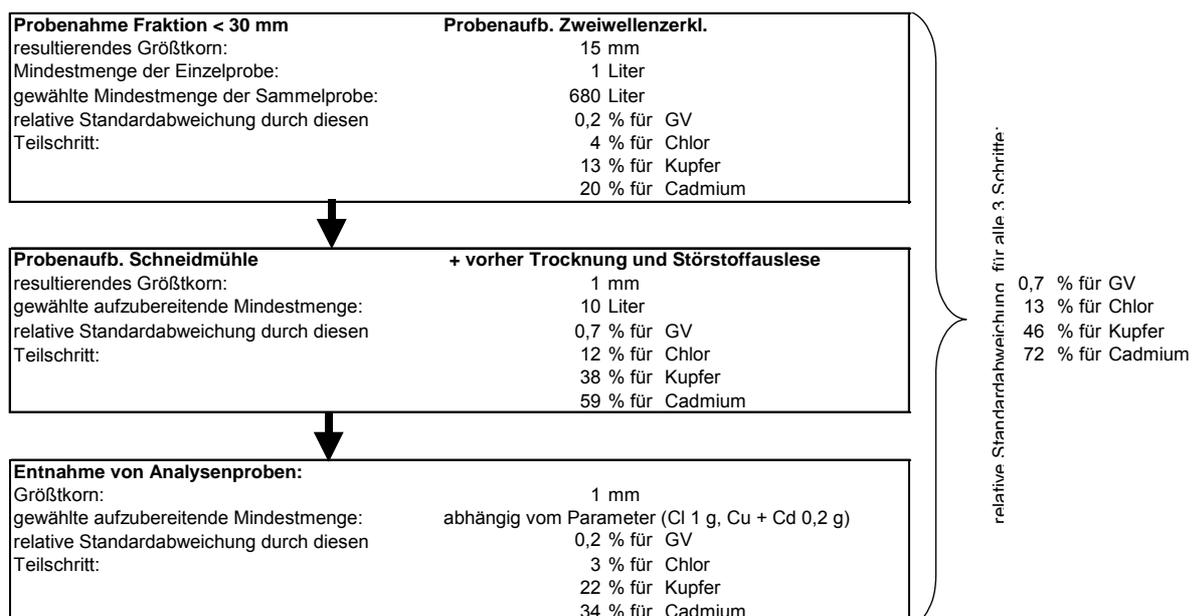


Abbildung 6.10: Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahmeschritte ZEMKA/Lannach April 2003 (Planung 2)

Der Vergleich der rechnerischen Ergebnisse (Abbildung 6.7 und Abbildung 6.10) zeigt, dass die Auswirkung der Probenvolumenreduktion von 1000 l auf 680 l auf die Gesamtstandardabweichung gering ausfällt und selbst bei Kupfer und Cadmium nur 1 % beträgt. Bei Chlor beträgt der Unterschied 0,2 % (12,4 % bei 1000 l und 12,6 % bei 680 l)

Die Lieferungen 3-5 wurden dann jeweils parallel zu je 680 l gezogen. Dabei betragen die einzelnen Inkremente ca. 40 l.

Die Zerkleinerungsgeschwindigkeit war deutlich höher als erwartet und betrug ca. 2 t / h.

Die Probenahmewerkzeuge (Polyethylenkisten, Abbildung 6.11) hatten ein Fassungsvermögen von 50l.



Abbildung 6.11: PE-Kiste als Probenahmewerkzeug

Ab 10. April lag fremdes Material (Verpackung, Etiketten) hinter dem ZEMKA Material in der gleichen Box. Damit in keinem Fall bei den Probenahmen 3-5 dieses Material vermischt wird und die Probengröße dennoch gleich bleibt wurden die Probenahme-Intervalle entsprechend angepasst (90 sec). Damit wurde für die Probenahme nur ca. $\frac{3}{4}$ des Materials durchgesetzt.



Abbildung 6.12: Fremdmaterial in der Box

Auffallend war die Auffächerung des Materials beim Abwurf. Ein Teil wurde durch die Luftströmung unter dem Schrägdach verfrachtet. Dem wurde durch angepasstes Positionieren des Probenahmewerkzeugs unter dem Abwurf begegnet, damit bei jedem Inkrement auch die spezifisch leichteren Teile miterfasst werden.



Abbildung 6.13: Auffächerung der leichteren Teile

6.2.4 Besondere Vorkommnisse bei der Zerkleinerung der einzelnen Tagesproduktionen

Tagesproduktion 1

Aufgrund der verspäteten Anlieferung des Materials wurden bereits bei der 1. Lieferung je 1000l (aufgeteilt auf je 2 Big Bags) als Probe gezogen. Dies erfolgte an 2 aufeinander folgenden Tagen an denen je 5 Proben (sequentiell- vom Abwurf auf einmal befüllt) gezogen wurden. Dadurch konnte die Probenahme in 3 Stunden mit der Hälfte der 1. Lieferung rechtzeitig vor der 2. Lieferung abgeschlossen werden.

Tagesproduktion 2

Die Lieferung wurde vor die Reste der 1. abgekippt, die Trennung konnte nur optisch an den Haufen wahrgenommen werden. Die Zerkleinerung bzw. Beprobung fand in 2 Runden statt, wobei die Sammelproben 2.1-2.5 bzw. 2.6-2.10 jeweils parallel gezogen wurden. Das Probenahmeintervall war mit 60 sec zu kurz gewählt, etwa die Hälfte des Materials wurde durchgesetzt. Die Trennung vom Batch 1 blieb damit in jedem Fall erhalten.

Tagesproduktion 3

Der 3. Batch konnte an einem Samstag geordnet zerkleinert und beprobt werden. Auf die bereits erwähnten Fremdmaterialien in der Box wurde dabei geachtet. Der Durchsatz war nach einer Wartung des 2. Zerkleinerers besonders hoch, es war kein zeitweiliges Abstellen des 1. Aggregats nötig. In 3,25 Std. wurden $\frac{3}{4}$ er Tagesproduktion zerkleinert und beprobt. Dabei fanden die letzten 1 $\frac{1}{2}$ Stunden bei leichtem Regen statt. Die Proben wurden aber unter Dach gelagert.

Tagesproduktion 4

Die Fe-Abscheidewirkung war für ca. 10 min vermindert, da die Austragsrutsche blockiert war. Die Beprobung dauerte 6 Std. in denen annähernd das gesamte Material verarbeitet wurde.

Tagesproduktion 5

Durch die fast 2 Wochen dauernden Wartungs- und Reparaturarbeiten an beiden Aggregaten kam es zu einer geringfügigen „Verschmutzung“ des ZEMKA Materials. Erkennbar waren PE Blumentöpfe sowie eine Rolle Etiketten.



Abbildung 6.14: Big Bags als Probengefäß

6.2.5 Aufbereitung zur Laborprobe

6.2.5.1 Zerkleinerung

Die Zerkleinerung von 30 auf 15 mm konnte planmäßig mit dem Doppelwellenzerkleinerer durchgeführt werden. Das Umschaufeln und Zerkleinern führt auch zu einer weiteren Homogenisierung der Proben. Danach wird das in einer untergestellten Mülltonne aufgefangene Material zu Mieten auf dem gekehrten Betonplatz aufgeschüttet und dann durch Schaufeln aufgehäuft.



Abbildung 6.15: Probenhaufen <15mm

6.2.5.2 Viertelteilung

Durch wiederholte Viertelteilung und Umschaufeln wurde die Sammel-/ Mischprobe bis zur 10l Laborprobe verjüngt. Dabei wurde das Feinmaterial jeweils aufgekehrt und zum nächsten Schritt mitgenommen.



Abbildung 6.16: Viertelteilung auf Unterlage

6.2.5.3 Beprobung zum Einfluss der Viertelteilung

Von der Tagesproduktion 4 wurden Feldproben zur Abklärung des Einflusses der Viertelteilung genommen. Einmal wurden 10 Einzelproben (10 l) vom Haufen der Sammel-/ Mischprobe 4.3 (680 l, Sammel-/ Mischprobe Nr. 3 von der Zerkleinerung der Tagesproduktion 4) genommen und der Probenahmeort dokumentiert (siehe Abbildung 6.17) danach wurde die Feldprobe 4.3 durch Viertelteilung gewonnen. Im zweiten Schritt wurden von Sammel-/ Mischprobe 4.7 nach erfolgter Viertelteilung 10+1 Feldproben gezogen, um die Varianz zwischen den Laborproben zu untersuchen.



Abbildung 6.17: Viertelmethode ignorieren, Probenahmeort

6.3 Analyseergebnisse

Für die sog. Grundcharakterisierung wurden die Parameter Cd, Cl, Cu (eingeschränkte (Leit-)Parameter) in jeder der 50 Proben analysiert. Des weiteren wurden bei 10 Proben zusätzlich der obere und untere Heizwert sowie der Glühverlust bestimmt (Leitparameter). Der Umfang der Parameter wird in Tabelle 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.2: Analysenumfang „eingeschränkter Parameter“ und „Leitparameter“

Eingeschränkte Parameter	Leitparameter	Cadmium
		Chlor
		Kupfer
		Trockenrückstand
		Störstoffanteil
		Heizwert (oberer)
		Heizwert (unterer)
		Glühverlust

6.3.1 Analysemethoden

Die Analysemethoden sind in Integrierten Managementsystemanweisungen (IMA) und den zugrunde liegenden Normen dargelegt. In den nachfolgenden Tabelle 6.3 und Tabelle 6.4 sind die Normen und IMAs für die einzelnen Parameter aufgelistet.

Tabelle 6.3: Verwendete Analysenmethoden für die einzelnen Parameter – Teil 1

Parameter	Norm	SOP
Cadmium	ÖNORM M 6617:1997 DIN EN ISO 5961:1995	IMA AAS
Chlor	nicht im Akkreditierungsumfang enthalten	
Kupfer	ÖNORM M 6617:1997 ÖNORM 8288:1988	IMA AAS
Trockenrückstand, Trockensubstanz	DIN EN 12880:2000	IMA Trockenrückstand
Wassergehalt	DIN EN 12880:2000	IMA Trockenrückstand
Brennwert (oberer Heizwert) AQS	AQS - Richtlinie 2001	IMA Heizwert AQS
Glühverlust von Abfällen, Schlämmen und Sedimenten	DIN EN 12879:2001 ÖNORM M 6295:1993	IMA Glühverlust
Heizwert (unterer)	AQS - Richtlinie 2001	IMA Heizwert AQS
Aluminium met.	ÖNORM M 6617:1997 DIN EN ISO 12020:2000 nicht im Akkreditierungsumfang enthalten	IMA AAS
Aluminium oxid.	ÖNORM M 6617:1997 DIN EN ISO 12020:2000	IMA AAS
Antimon	DIN 38405-32:2000 ISO/DIS 15586:2001	IMA AAS
Arsen	ISO/DIS 15586:2001	IMA AAS
Beryllium	nicht im Akkreditierungsumfang enthalten	IMA AAS
Blei	ÖNORM M 6617:1997 ÖNORM ISO 8288:1988	IMA AAS
Chrom gesamt	ÖNORM M 6617:1997 DIN EN 1233:1996	IMA AAS
Cobalt	ÖNORM M 6617:1997 DIN 38406-24:1993	IMA AAS
Fluor in Feststoffen (IKA- Aufschluss)	nicht im Akkreditierungsumfang enthalten	

Tabelle 6.4: Verwendete Analysemethoden für die einzelnen Parameter – Teil 2

Parameter	Norm	SOP
Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (Feststoff)	ÖNORM EN 13137:2001	IMA TOC fest
Mangan	ÖNORM M 6617:1997 ÖNORM ISO 8288:1988	IMA AAS
Nickel	ÖNORM M 6617:1997 ÖNORM ISO 8288:1988	IMA AAS
Polychlorierte Biphenyle	nicht im Akkreditierungsumfang enthalten	
Quecksilber	DIN EN 1483:1997	IMA AAS
Schwefel in Feststoffen (IKA-Aufschluss)	nicht im Akkreditierungsumfang enthalten	
Thallium	DIN 38406-26:1997	IMA AAS
Vanadium	ISO/DIS 15586:2001	IMA AAS
Zink	ÖNORM ISO 8288:1988 DIN 38406-8:1980	IMA AAS
Zinn	ISO/DIS 15586:2001	IMA AAS

6.3.2 Heizwert

Die Heizwerte zeigen einen sehr gleichmäßigen Verlauf für das Material, was auch in den geringen Standardabweichungen zum Ausdruck kommt. Als zukünftige Messgröße für die Abrechnung in der Abfallverwertung ist die Aussage, dass ein beliebiger Bestimmungswert $\pm 9\%$ Vertrauensbereich bei einem 95% Konfidenzniveau für die fünf Tagesproduktionen Gültigkeit hat, von Interesse.

Hervorgehoben sei die Berechnung des unteren Heizwerts, da hier aufgrund einer Studie eine Vereinfachung (NS- Korrektur) ohne Qualitätsverlust bei der Berechnung des unteren Heizwerts angewendet wird.

$$Hu[kJ/kg \cdot OS] = Ho[kJ/kg \cdot TS] \cdot 0,92 \cdot \frac{100 - WG[\%]}{100} - 2441[kJ/kg] \cdot \frac{WG[\%]}{100}$$

Hu unterer Heizwert, störstoffkorrigiert, bezogen auf die Originalsubstanz [kJ/kg OS]

Ho oberer Heizwert, störstoffkorrigiert, bezogen auf die Trockensubstanz [kJ/kg TS]

OS Originalsubstanz, Probe feucht

TS Trockensubstanz

0,92 Korrekturfaktor für Schwefel- und Stickstoffkorrektur für heizwertreiche Fraktionen aus der MA/MBA, der im Rahmen einer Studie [Leutgöb, Müller, Ragossnig, 2001] ermittelt wurde

WG Wassergehalt

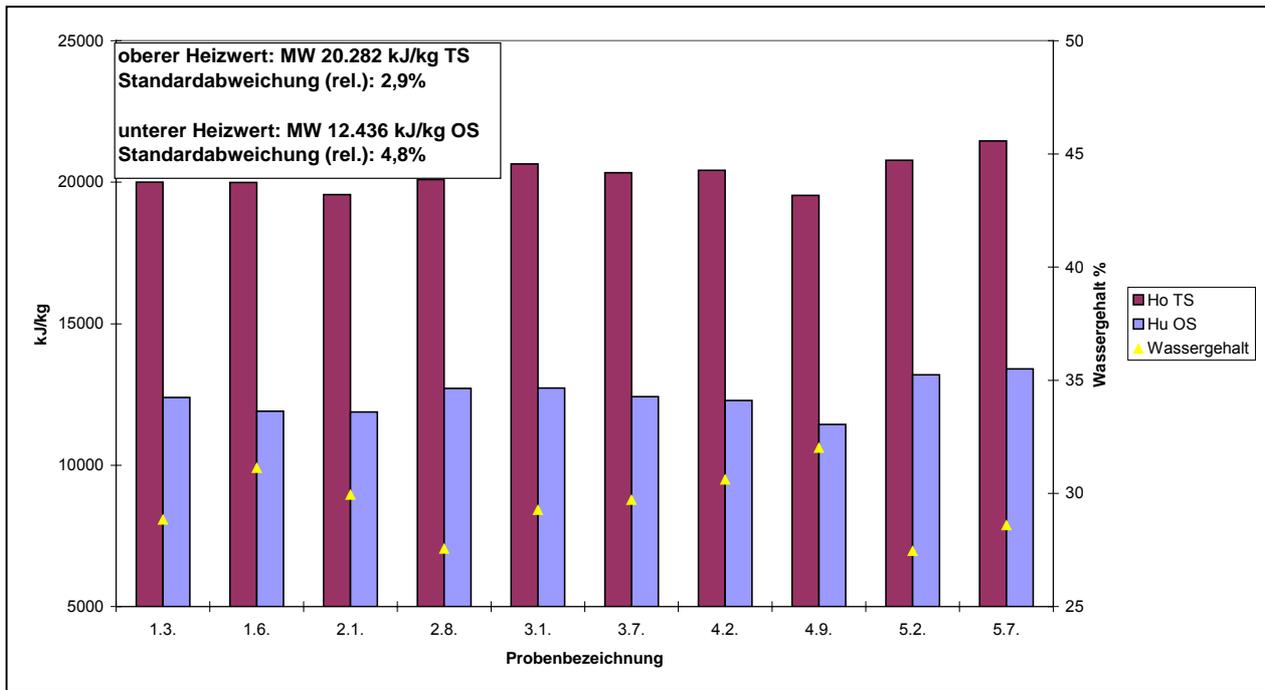


Abbildung 6.18 Leitparameter ZEMKA/Lannach - oberer und unterer Heizwert (Mittelwerte aus 3 Einzelbestimmungen) sowie Wassergehalt (eine Einzelbestimmung) von 2 Einzelproben (1.3. u. 1.6. zu 1.000 l) sowie 8 Sammel-/ Mischproben (zu 680 l)

6.3.3 Glühverlust

Der Glühverlust stellt ebenfalls eine Abrechnungsgröße für die Verbrennung dar, sofern die Reststoffe nicht im Produkt verwertet werden, sondern weiter zu behandeln oder zu deponieren sind. Bei einem Mittelwert von 75,0% sticht der 65,0% Wert heraus. Ohne diesen ergibt sich eine Standardabweichung von 1,0% mit ihm von 3,5%. Bei der Analyse traten keine Besonderheiten auf.

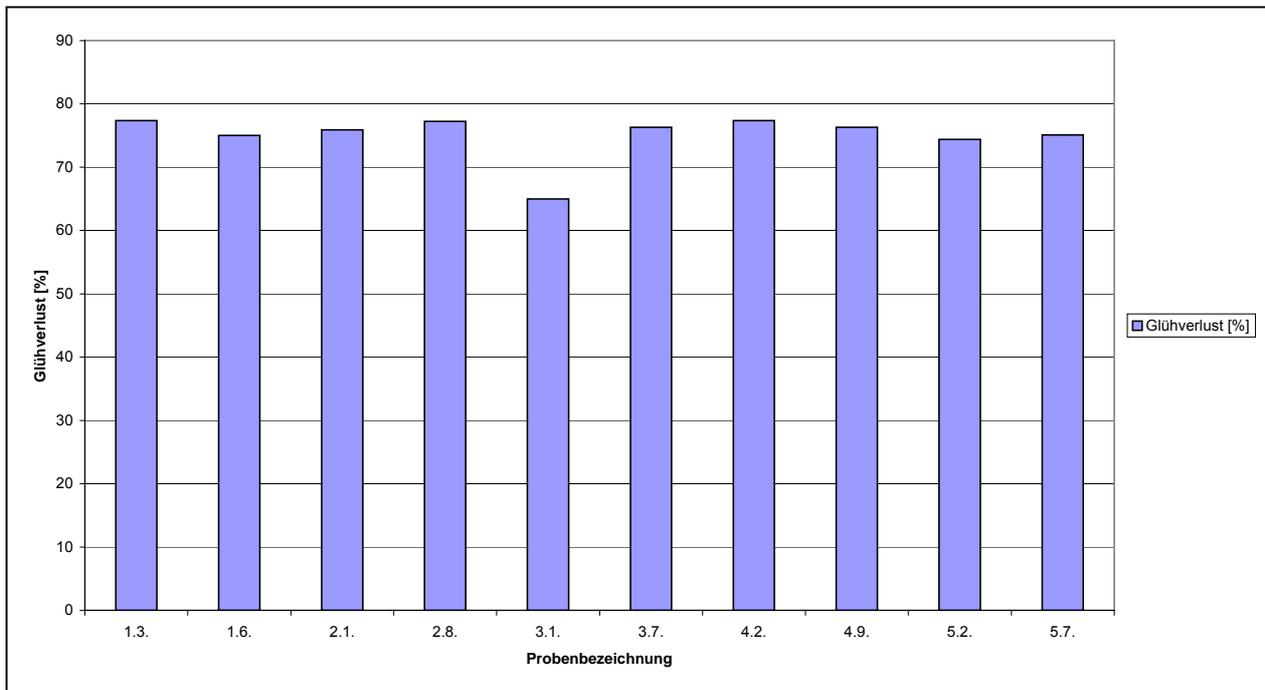


Abbildung 6.19: Leitparameter ZEMKA/Lannach - Glühverlust von 2 Einzelproben (1.3. u. 1.6. zu 1.000 l) sowie 8 Sammel-/ Mischproben (zu 680 l), angegeben sind die Mittelwerte aus 3 Einzelbestimmungen

6.3.4 Chlorgehalt

Der Chlorgehalt wird meist als Mittelwert aus 2 (3) unabhängigen Einzelbestimmungen angegeben. Die Einzelbestimmungswerte¹³ liegen dabei zwischen 7.300 mg/kg TS und 16.600 mg/kg TS (24.600 mg/kg TS wurden bei einer Einzelprobe aus dem erweiterten Untersuchungsprogramm zur Probenaufbereitung mit der Feldprobe 4.7.). Wichtig für die Auswertung ist, dass Einzelbestimmungswerte herangezogen werden. Durch die oft geübte Praxis der Mittelwertbildung, die dem Stand der Technik entspricht und den, in einzelnen Fällen durchgeführten, dritten Aufschluss werden gleichmäßigere Werte erhalten, nicht unbedingt richtigere oder weniger richtige. Für die Überprüfung des Modells sollten aber immer die Einzelmesswerte herangezogen werden sollten. Die Abbildung 6.21 zeigt die mittleren Chlorgehalte der 50 Proben der Fraktion ZEMKA. Wie zu erwarten erkennbar ist die höhere Varianz bei Einzelproben (Tagesproduktion 1) statt Sammel-/ Mischproben (Tagesproduktionen 2-5). Des weiteren ist eine Änderung des Chlorgehalts von Lieferung zu Lieferung erkennbar, zw. Tagesproduktion 3 und 5 sogar signifikant (95% Signifikanzniveau).

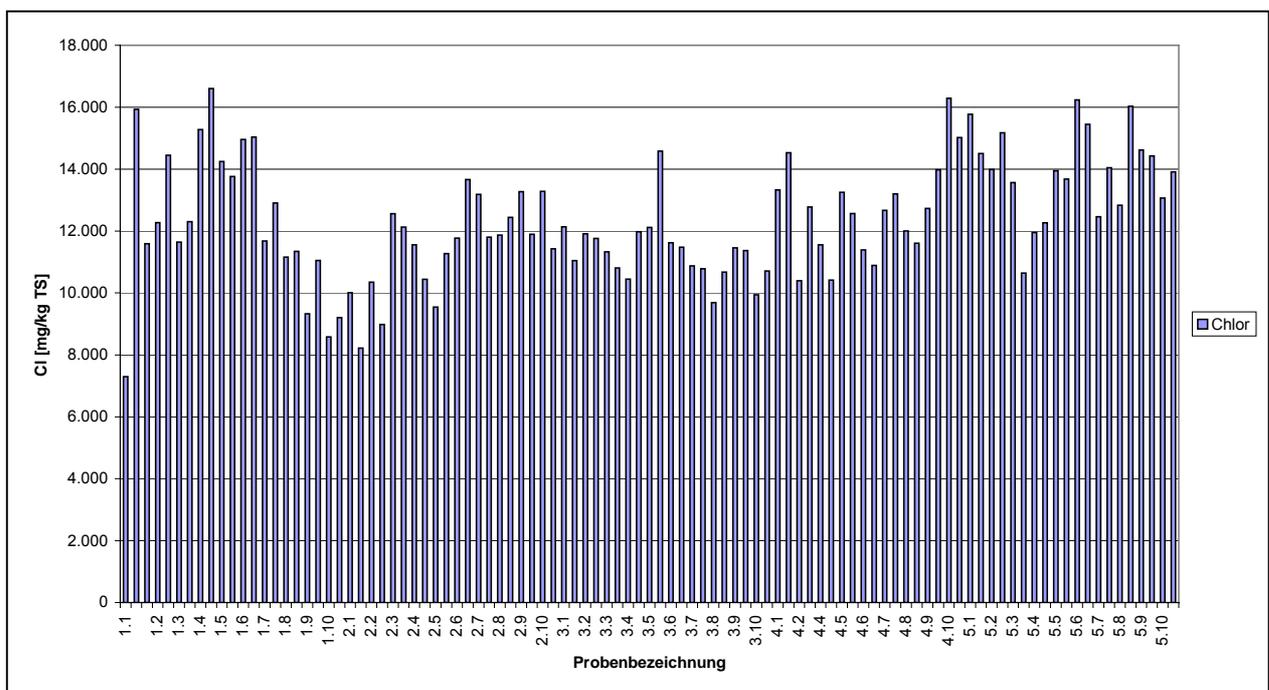


Abbildung 6.20 Leitparameter ZEMKA/Lannach - Chlorgehalt von 10 Einzelproben (1.1. - 1.10. zu 1.000 l) sowie 39 Sammel-/ Mischproben (zu 680 l), angegeben sind die einzelnen Bestimmungswerte von 2 (in zwei Fällen 3) Aufschlüssen

¹³ Anmerkung: Der Messwert ist der Wert der bei der Analyse erhalten wird, in der Regel wird ein Aufschluss ebenfalls mehrfach gemessen. Der Mittelwert ergibt den Bestimmungseinzelwert, wenn er über der Bestimmungsgrenze liegt. Bei Abfallanalysen werden in Berichten zumeist die Mittelwerte aus 2 oder mehr Aufschlüssen und somit 2 oder mehreren Bestimmungseinzelwerten angegeben

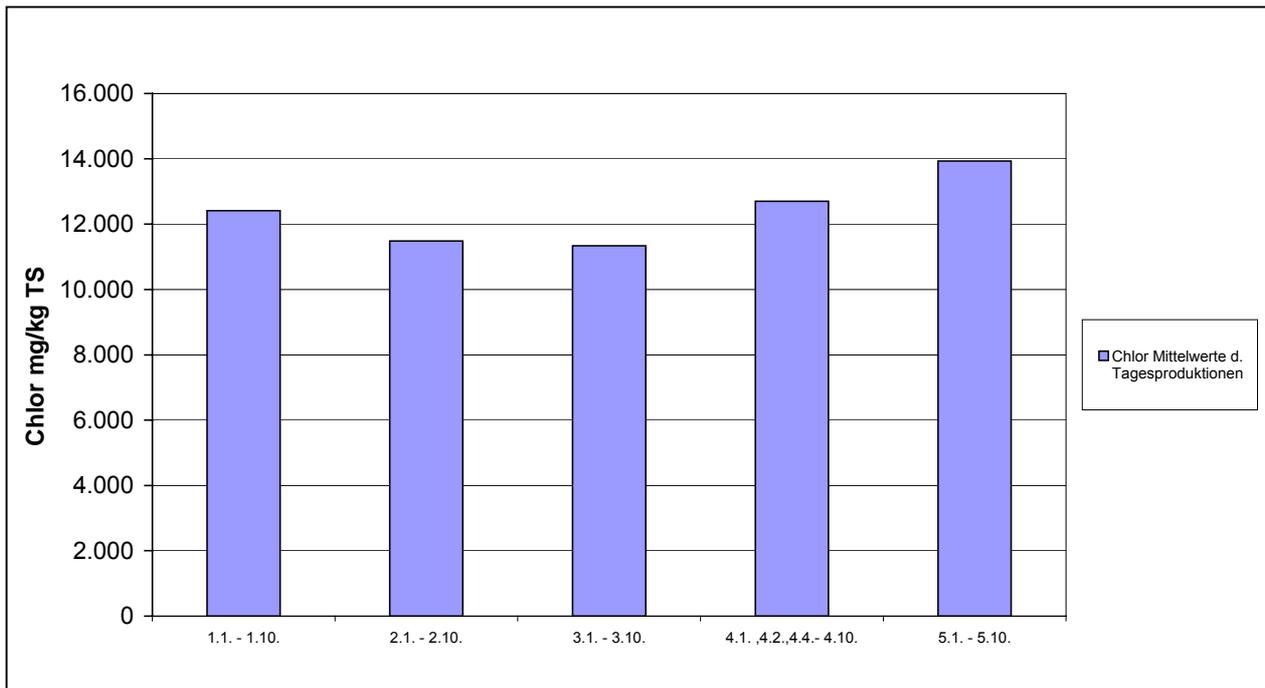


Abbildung 6.21 Leitparameter ZEMKA/Lannach – Mittelwerte der Chlorgehalt von 5 Tagesproduktionen Einzelproben (1.1. - 1.10. zu 1.000 l) sowie 39 Sammel-/Mischproben (zu 680 l), angegeben sind die einzelnen Bestimmungswerte von 2 (in zwei Fällen 3) Aufschlüssen

Des weiteren kommt es aufgrund des Zerkleinerungsverhaltens von Thermoplasten (PVC) bei 40-50°C in der Schneidmühle sowie dem maximalen Größtkorn (1mm) in der Aufschlusseinwaage bei Chlor-hältigen Teilchen in geringem Maße zu einem Nugget Effekt, die Normalverteilung der Ergebnisse wird damit in Frage gestellt und eventuell eine links steile Verteilung erwartet. Die erhaltene Verteilung ist unten dargestellt (Abbildung 6.22). Der Test auf Normalverteilung nach David lässt einen beim gewählten Signifikanzniveau von 0,95 die Hypothese, dass die Chlorgehalte normalverteilt sind, beibehalten. Die Normalverteilung ist für die Anwendung des Probenahmemodells im strengen Sinne eine Voraussetzung. Auch der Test nach Kolmogorov-Smirnoff lässt die Hypothese, dass es sich um eine Normalverteilung handelt nicht (mit 90% Wahrscheinlichkeit) verwerfen.

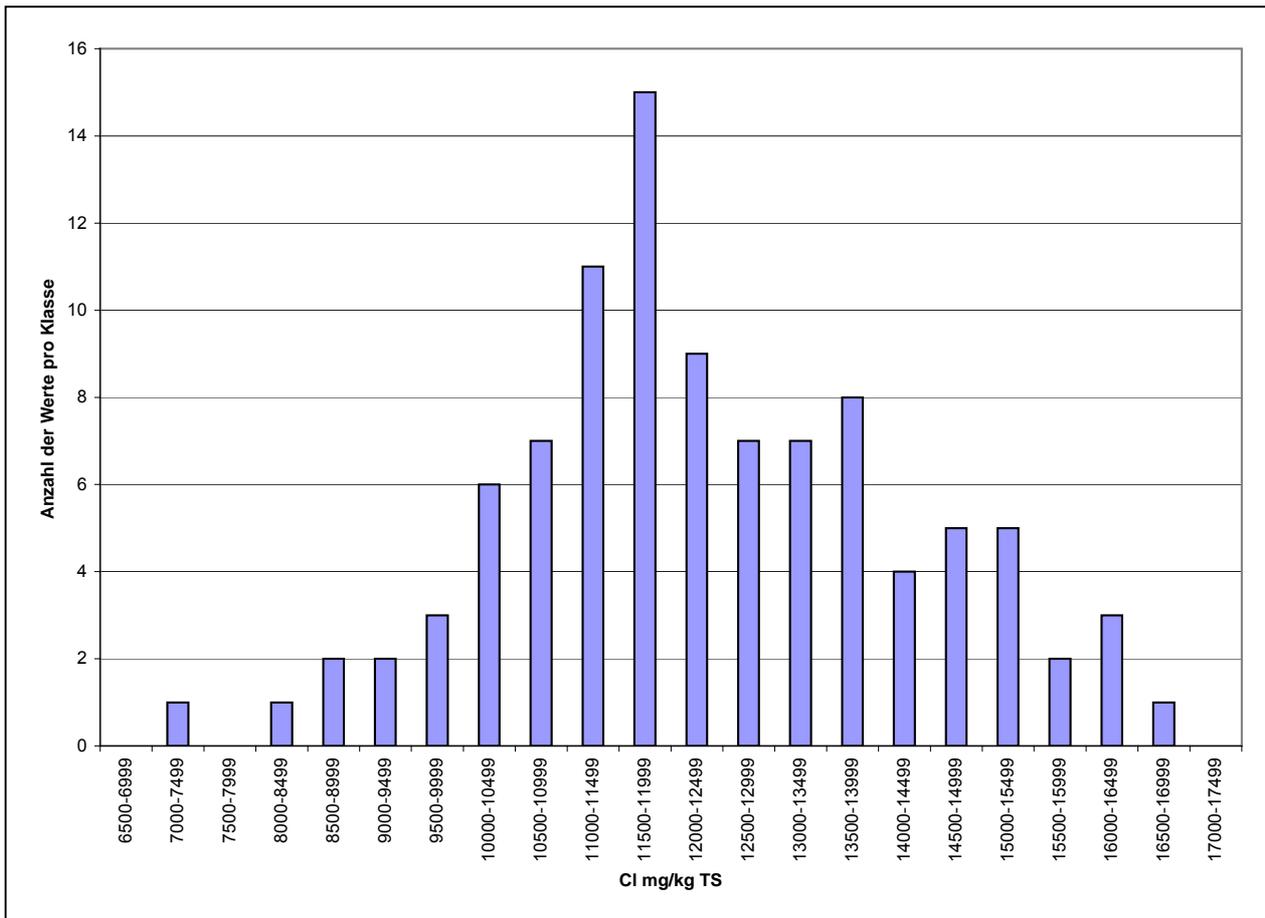


Abbildung 6.22: Verteilung der Cl-Gehalte auf Gehaltsklassen für ZEMKA/Lannach. Dargestellt ist der Chlorgehalt von 10 Einzelproben (1.1. - 1.10. zu 1.000 l) sowie 39 Sammel-/Mischproben (zu 680 l), angegeben sind die einzelnen Bestimmungswerte von 2 (in zwei Fällen 3) Aufschlüssen, weder mit dem Kolmogorov-Smirnoff Test noch mit dem Test nach Davis konnte die Hypothese, dass die Chlorgehalte normalverteilt sind verworfen werden

6.3.5 Kupfergehalt

Die Gehalte an Kupfer stellen sich für die einzelnen Proben wie folgt dar (Abbildung 6.23):

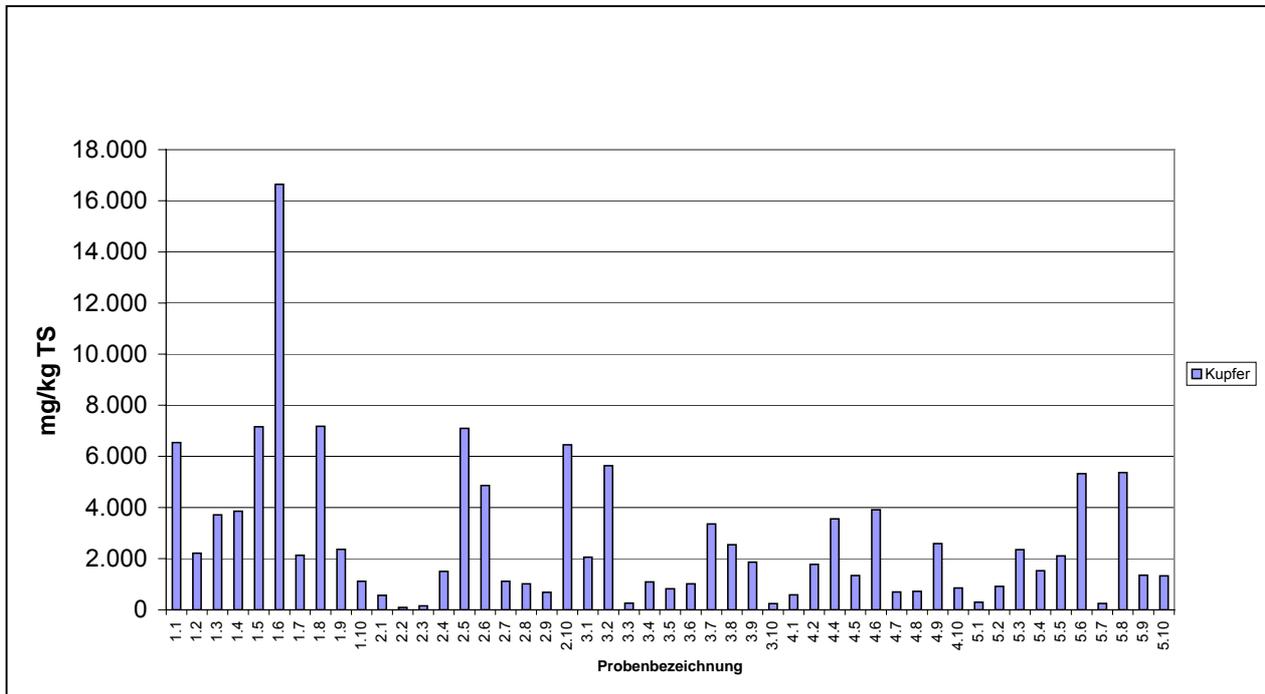


Abbildung 6.23: Leitparameter ZEMKA/Lannach - Kupfergehalt von 10 Einzelproben (1.1. - 1.10. zu 1.000 l) sowie 39 Sammel-/ Mischproben (zu 680 l), angegeben sind die Mittelwertwerte von 2 Aufschlüssen

Abgesehen davon, dass ein analytisch und gewichtsmäßig nicht näher bestimmter Teil an Kupfer in den 2 Schritten an Störstoffaussortierung (vor Ort am Zweiwellenzerkleinerer und bei der Probenaufbereitung im Labor) aussortiert und nicht wieder eingerechnet werden kann, (nur Gesamtstörstoffkorrektur findet statt) zeigt sich hier recht deutlich eine Gruppe an Messwerten ohne Kupfer und eine mit einer gewissen Menge an Analyt. Die Einwaage zum Aufschluss des Ausreißers dürfte ein größeres Stück, zumeist Litzen, enthalten haben. Die Hypothese dass die Gehalte normalverteilt sind, kann hier nicht aufrecht erhalten werden, wie auch die Abbildung 6.24 veranschaulicht:

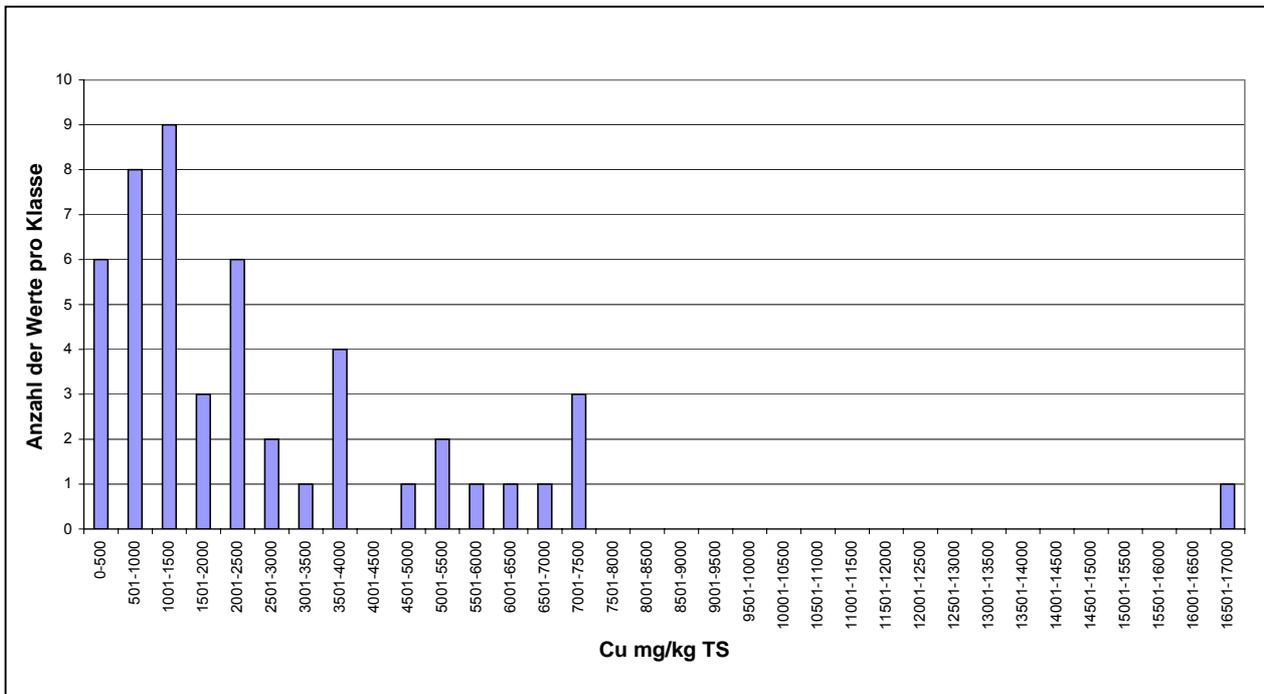


Abbildung 6.24: Verteilung der Cu-Gehalte auf Gehaltsklassen für ZEMKA/Lannach. Dargestellt ist der Kupfergehalt von 10 Einzelproben (1.1. - 1.10. zu 1.000 l) sowie 39 Sammel-/ Mischproben (zu 680 l), angegeben sind die Mittelwerte von 2 Aufschlüssen, mit dem Test nach Davis konnte die Hypothese, dass die Kupfergehalte normalverteilt sind verworfen werden

6.3.6 Cadmiumgehalt

Die Gehalte an Cadmium stellen sich wie folgt dar (Abbildung 6.25):

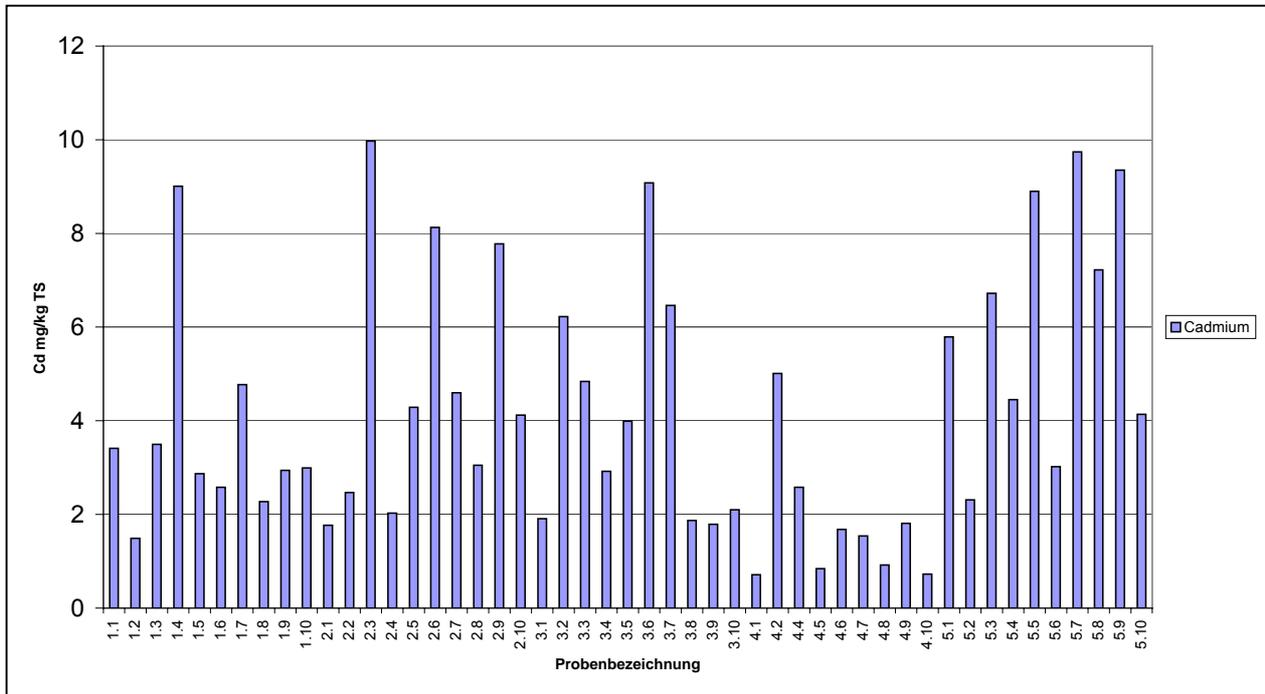


Abbildung 6.25: Leitparameter ZEMKA/Lannach - Cadmiumgehalt von 10 Einzelproben (1.1. - 1.10. zu 1.000 l) sowie 39 Sammel-/ Mischproben (zu 680 l), angegeben sind die Mittelwertwerte von 2 Aufschlüssen

Im Vergleich zu Kupfer ist die Anzahl an Messwerten mit vergleichsweise hohem Gehalt genauso größer wie die Anzahl an Messwerten nahe der Bestimmungsgrenze. Die Verteilung lässt wieder die Hypothese, die Grundgesamtheit sei in Bezug auf den Analyten normalverteilt verwerfen (Test nach Davis, $\alpha=0,05$), anschaulich im Histogramm dargestellt (siehe Abbildung 6.26):

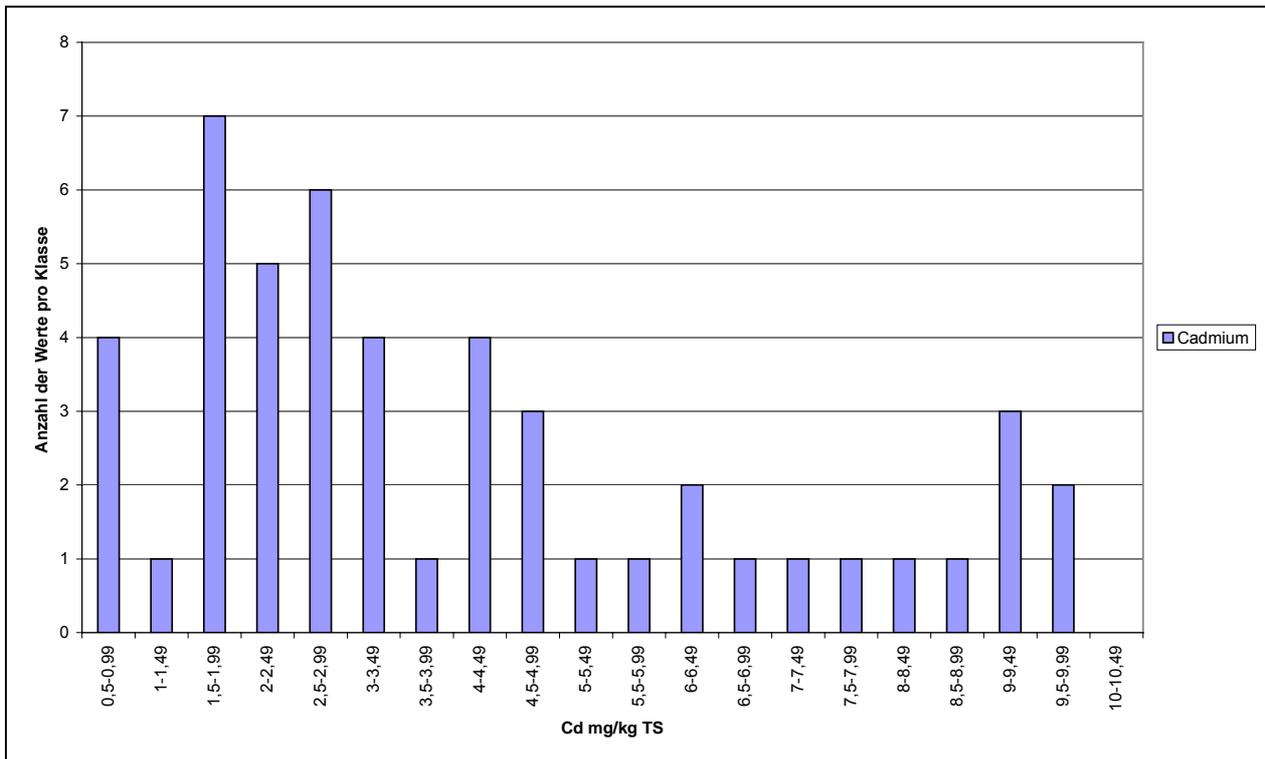


Abbildung 6.26: Verteilung der Cd-Gehalte auf Gehaltsklassen für ZEMKA/Lannach. Dargestellt ist der Cadmiumgehalt von 10 Einzelproben (1.1. - 1.10. zu 1.000 l) sowie 39 Sammel-/ Mischproben (zu 680 l), angegeben sind die Mittelwertwerte von 2 Aufschlüssen, mit dem Test nach Davis konnte die Hypothese, dass die Cadmiumgehalte normalverteilt sind verworfen werden

Insgesamt sind die Ergebnisse wesentlich vertrauenswürdiger als die bisherige Praxis, welche die Aufbereitung von 1-2 l im Labor vorsieht und in früheren Projekten zu nachfolgenden Standardabweichungen bei den Analysenergebnissen geführt hat (Tabelle 6.5)

Tabelle 6.5: relative Standardabweichungen aus Daten über MBA-Material, die relativen Standardabweichungen der Anlagen 1-4 wurden aus den Bestimmungsmittelwerten von 8-12 Proben errechnet. Die Standardabweichungen der Proben ZEMKA/Lannach wurden aus 10 Mittelwerten bei Heizwert und Glühverlust, bzw. 49 Mittelwerten bei Chlor, Cadmium und Kupfer errechnet. Bei Glühverlust könnte ein 3σ Ausreißer eliminiert werden. Bei Chlor war die Standardabweichung der einzelnen Tagesproduktionen sehr unterschiedlich.

		Oberer Heizwert [%]	Glühverlust [%]	Chlor [%]	Cadmium [%]	Kupfer [%]
ZEMKA/Lannach		2,9	4,6 (10) 1,4 (9)	15 (7-16)	64	107
Abschätzung (vgl. Abbildung 6.27)		2,0	1,2	14	58	41
Anlage Sommer	1	6,7	2,9	43	67	80
Anlage Winter	1	14,5	9,4	26	162	29
Anlage Sommer	2	4,9	1,6	53	106	107
Anlage Winter	2	10,6	4,5	33	104	194
Anlage Sommer	3	9,6	5,7	38	111	62
Anlage Winter	3	7,9	4,8	51	129	122
Anlage Sommer	4	9,0	6,3	31	78	38
Anlage Winter	4	5,8	4,9	42	186	74

Tabelle 6.6: absolute Standardabweichungen aus Daten über MBA-Material, die absoluten Standardabweichungen der Anlagen 1-4 wurden aus den Bestimmungsmittelwerten von 8-12 Proben errechnet. Hier ist der Bereich der absoluten Standardabweichungen der 8 Probenkampagnen in Anlage 1-4 angegeben. Die Standardabweichungen der Proben ZEMKA/Lannach wurden aus 10 Mittelwerten bei Heizwert und Glühverlust, bzw. 49 Mittelwerten bei Chlor, Cadmium und Kupfer errechnet. Bei Glühverlust könnte ein 3σ Ausreißer eliminiert werden.

	Oberer Heizwert kJ/kg TS	Glühverlust [%]	Chlor [%]	Cadmium mg/kg TS	Kupfer mg/kg TS
ZEMKA/ Lannach	583	3,5 (10) 1,04 (9)	0,19	2,66	2890
Anlage 1-4	980-3170	1,3-7,3	0,21-0,49	0,3-2,5	240-4120

Mit den Mittelwerten der Bestimmung, den tatsächlichen Größtkörnern und einer besseren Einschätzung des der Korngrößenverteilung (bzw. des Faktors g) in Tabelle 6.7 können die abgeschätzten Fundamentalfehler der Probenahme aktualisiert werden (Abbildung 6.27).

Tabelle 6.7: Vorgaben und Annahmen für die Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahme für die Probenahme von heizwertreicher MBA Fraktion >100mm der MBA Zell/See (ZEMKA)

statistischer Parameter	Auswahl Tagesproduktion Schritt 1	Zerkleinerung Lannach Schritt 2	Zerkleinerung Doppelwellenzerkleierer Schritt 3	Probenaufbereitung Schneidmühle Schritt 4
Vorgaben bzw. Annahmen:				
durchschnittliches Größtkorn (95-Perzentil) in mm	250	30	30	1
durchschnittliche Schüttdichte in kg/m ³	100	120	120	90
Korrekturfaktor für Korngrößenverteilung	1	0,5	0,25	0,25
gewählte Menge Sammelprobe in Liter	180.000	1.000	10	hängt von der Analyse ab
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Chlor			2,23%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Kupfer			0,27%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Cadmium			0,14%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) GV			75,00%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) HW			50,70%	

Probenahme Fraktion > 100 mm			
Größtkorn (95% Perzentil):	250 mm		
gewählte Menge der Sammelprobe:	180000 Liter		
relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt:	0,7 % für	Heizwert	
	0,4 % für	GV	
	4 % für	Chlor	
	13 % für	Kupfer	
	18 % für	Cadmium	
↓			
Probenahme Fraktion < 30 mm			
Größtkorn (95% Perzentil):	30 mm		
gewählte Menge der Sammelprobe:	1000 Liter		
relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt:	0,3 % für	Heizwert	
	0,2 % für	GV	
	2 % für	Chlor	
	5 % für	Kupfer	
	7 % für	Cadmium	
↓			
Probenaufb. Zweiwellenzerkl. <30 mm			
Größtkorn (95% Perzentil):	30 mm		
gewählte Menge der Sammelprobe:	10,0 Liter		
relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt:	1,9 % für	Heizwert	
	1,09 % für	GV	
	12 % für	Chlor	
	36 % für	Kupfer	
	51 % für	Cadmium	
↓			
Entnahme von Analysenproben:			
Größtkorn:	1 mm		
gewählte aufzubereitende Menge:	Cl 1 g, Cu + Cd 0,2 g, GV 1 g, HW 0,5 g		
relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt:	0,5 % für	Heizwert	
	0,20 % für	GV	
	2 % für	Chlor	
	15 % für	Kupfer	
	21 % für	Cadmium	
			relative Standardabweichung für alle Schritte: 2,0 % für Heizwert 1,2 % für GV 14 % für Chlor 41 % für Kupfer 58 % für Cadmium

Abbildung 6.27: Abschätzung des Fundamentalfehlers für die Probenahme und Probenaufbereitung der heizwertreichen Fraktion (>100 mm) bei der MBA Zell/See (ZEMKA) unter der Berücksichtigung der Vorgaben und Annahmen gemäß Tabelle 6.7 zu entnehmen: Aufschlüsselung des als relative Standardabweichung ausgedrückten Fundamentalfehlers der Probenahme für die einzelnen Teilschritte und als gesamte relative Standardabweichung über alle Schritte.

Der Vergleich zeigt die Wirkung der Methodik für die probabilistisch beprobten Parameter Heizwert, Glühverlust und Chlor. Für Kupfer blieb es mit den verwendeten Mengen und der Anzahl an Einzelproben in einer Sammel-/Mischprobe vom Prinzip her bei einer Ermessensprobenahme. Bei Cadmium wurde aufgrund höherer mittlerer Gehalte (4,1 mg/kg TS) auch eine eher hohe Standardabweichung bei der Probenahme ZEMKA/Lannach erhalten, der ein abgeschätzten Fundamentalfehler liegt daher im Bereich der zwischen den Proben aufgetretenen Standardabweichung.

Die Faktoren für den Vergleich der rel. Standardabweichung der Sammel-/ Mischproben untereinander und der Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahme als rel. Standardabweichung sind in Tabelle 6.8 dargestellt.

Tabelle 6.8: Vergleich von der relative Standardabweichung von 10 Einzelproben und 39 Sammel-/ Mischproben der heizwertreichen Fraktion der MBA Zell/See (ZEMKA) aufbereitet auf <30 mm von Saubermacher in Lannach mit den berechneten Werten für den Fundamentalfehler der Probennahme ausgedrückt als relative Standardabweichung mit den in angegebenen Vorgaben und Annahmen. Der Faktor zeigt die Unterschätzung der Standardabweichung durch die Abschätzung.

	Oberer Heizwert	Glühverlust	Chlor	Cadmium	Kupfer
ZEMKA/ Lannach Proben 1-50	2,9%	1,4% (9)	15%	64%	107%
Abschätzung	2,0%	1,2%	14%	58%	41%
Faktor	1,5	1,2	1,1	1,1	2,6

Die exakte Quantifizierung der Gehalte aller Elemente mit Unsicherheiten bzw. einem Vertrauensintervall wird aus heutiger Sicht mit einer einzelnen Probe bei den inhomogenen Materialien nicht möglich sein. Im Sinne der Qualitätssicherung gehen die Autoren derzeit davon aus, dass der Vertrauensbereich einer nach statistischen Gesichtspunkten gewonnenen repräsentativen Probe für als „nuggets“ auftretende Analyten groß bleiben wird. Für Elemente wie Chlor scheint der Ansatz vielversprechende Verbesserungen zu bringen. Das Hauptaugenmerk wird systemisch gesehen auf der Validierung von Anlagenkonzepten und analytisch gesehen in der Aufbereitung der letzten 100l sowie der letzten 100ml liegen müssen.

6.4 Einfluss der Probenentteilung vor Ort und der Probenaufbereitung im Labor

Nachfolgend werden die Einflüsse und Anforderungen an die Probenaufbereitung einer Überprüfung unterzogen. In der Abbildung 6.28 ist das Vorgehen im Überblick dargestellt, (vgl. auch Abbildung 6.8):

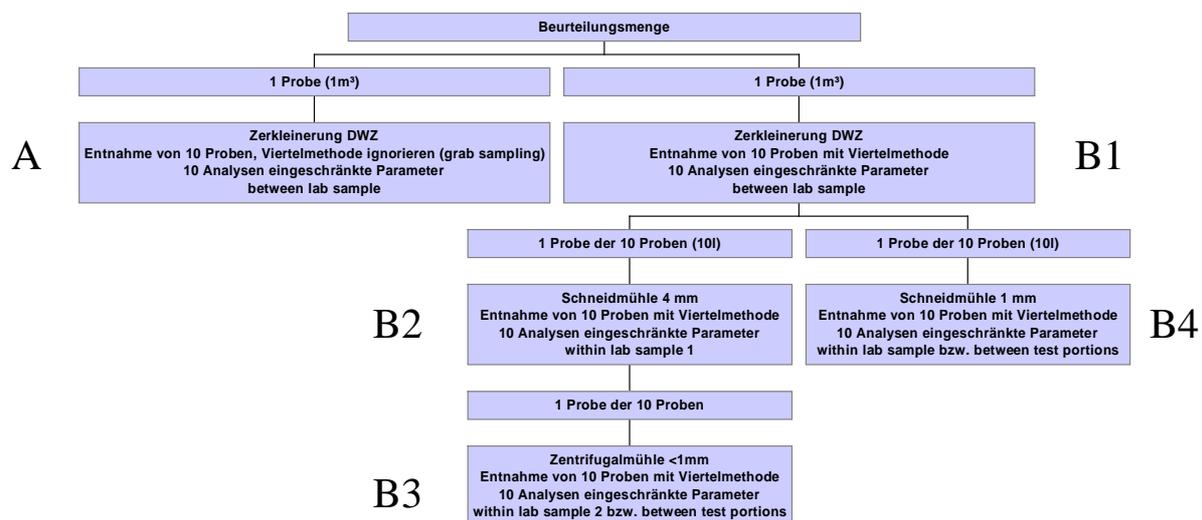


Abbildung 6.28: Vorgehen zur Ermittlung der Einflüsse der Probenaufbereitung

Bei der Probenahme wird oft von den Beteiligten vor Ort gefragt, ob diese aufwändige Probenaufbereitung denn einen Unterschied macht. Die Daten können den Abbildung 6.30 und Abbildung 6.31 entnommen werden.

6.4.1 Teilung vor Ort: mit Viertelteilung oder ohne Viertelteilung

So stellt sich die Frage, ob Laborproben, die durch Viertelteilung gewonnen werden (B1) tatsächlich repräsentativer für das Material sind, als wenn eine Laborprobe unter Ignorieren der Viertelteilung gewonnen wird (A). Für Chlor und Kupfer fällt die Aussage dazu klar aus: Die Beurteilung einer Sammel-/ Mischprobe (680 l) durch eine Laborprobe à 10l ist mit der Viertelmethode mit geringeren Streuungen verbunden, da dabei alle anderen Aufbereitungsschritte gleich waren, wird dies der Teilungsmethode zugeschrieben. Für Cadmium trifft dies allerdings sehr deutlich (absolute und relative Streuung) nicht zu. Da es sich um unterschiedliche Sammel-/ Mischproben gehandelt hat, kann die Lösung dieser Frage in einer inhomogenen Verteilung des Cadmiums in der Sammel-/ Mischprobe, die der Viertelteilung unterworfen wurde, liegen bzw. in dem Umstand, dass die Probenahme nach wie vor nicht probabilistisch sondern für Cadmium und Kupfer eine Ermessensprobenahme war.

6.4.2 Aufbereitung auf 4mm oder 1mm

Die andere Fragestellung der nachgegangen wurde, ist ob eine Aufbereitung auf 1 mm statt 4 mm notwendig ist und tatsächlich bessere Ergebnisse bringt. Hier fällt das Ergebnis schon deutlicher, wenn auch (siehe Werte für Kupfer), nicht eindeutig aus. Die Streuungen bei Chlor und Cadmium reduzieren sich wesentlich (B2, B3).

6.4.3 Sammelprobe oder Einzelprobe

Der Vergleich von Einzelproben mit 1m³ und Sammel-/ Mischproben mit 680 l ist auch nicht eindeutig, zeigt jedoch auch die Tendenz, dass die Sammel-/ Mischprobe besser ist. Die Proben 1.1-1.10 (Einzelproben à 1m³) können dazu mit den anderen Tagesproduktionen verglichen werden. Für Chlor und Kupfer zeigen sich dabei deutliche Verbesserungen, allerdings nur, wenn man den Cu Absolutwert bei der Standardabweichung heranzieht, da auch der Mittelwert bei dieser Tagesproduktion höher liegt. Für Cadmium zeigen sich gleiche bis etwas niedrigere Werte.

Cl	Cl mg/kg	relative Standardabweichung
Mittelwert alle Werte	12.288	
Standardabw. alle Werte	1.869	15,2%
Mittelwert 1.1-1.10	12.452	
Standardabw. 1.1-1.10	2.050	16,5%
Mittelwert 2.1-2.10	11.485	
Standardabw. 2.1-2.10	1.265	11,0%
Mittelwert 3.1-3.10	11.337	
Standardabw. 3.1-3.10	844	7,4%
Mittelwert 4.1-4.10	12.648	
Standardabw. 4.1-4.10	1.358	10,7%
Mittelwert 5.1-5.10	13.930	
Standardabw. 5.1-5.10	1.160	8,3%
Mittelwert 2.1-5.10	12.355	
Standardabw. 2.1-5.10	1.590	12,9%

Abbildung 6.29: Chlorgehalte der Einzelproben (1.1-1.10) bzw. der Sammel-/ Mischproben (2.1-5.10) (aus den Bestimmungswerten der (Mehrfach) Aufschlüsse) der Tagesproduktionen der MBA Zell/See (ZEMKA) aufbereitet auf <30 mm

6.4.4 Schneidmühle/Zentrifugalmühle oder Schneidmühle

Die Aufbereitung durch eine langsamlaufende Schneidmühle auf 4 mm kombiniert mit der Zentrifugalmühle auf 1 mm oder mit einer schnelllaufenden Schneidmühle auf 1 mm kann als gleichwertig betrachtet werden. Dies zeigt sich bei allen Werten (bei Cd ist auf die Absolutwerte zu achten) (B3, B4). Damit kann die praktikablere Schneidmühle eingesetzt werden/bleiben.

Cl	Cl mg/kg	relative Standardabweichung
Mittelwert A	12.466	
Standardabw. A	2.809	22,50%
Mittelwert B1	12.202	
Standardabw. B1	1.241	10,20%
Mittelwert B2	12.938	
Standardabw. B2	2.737	21,20%
Mittelwert B3	12.171	
Standardabw. B3	757	6,20%
Mittelwert B4	11.110	
Standardabw. B4	755	6,80%

Abbildung 6.30: Cl Mittelwerte und Standardabweichungen (aus den Bestimmungswerten der (Mehrfach-) Aufschlüsse) Aufbereitungsmethoden unterteilt der Fraktion <30 mm der MBA Zell/See (ZEMKA)

	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Cd	Cu
Mittelwert alle Werte	3,8	2.474		
Standardabw. alle Werte	2,6	2.627	68,2%	106,2%
Mittelwert 1.1-1.10	3,6	5.291		
Standardabw. 1.1-1.10	2,0	4.332	55,3%	81,9%
Mittelwert 2.1-2.10	4,8	2.353		
Standardabw. 2.1-2.10	2,7	2.562	56,0%	108,9%
Mittelwert 3.1-3.10	4,1	1.888		
Standardabw. 3.1-3.10	2,4	1.567	57,4%	83,0%
Mittelwert 4.1-4.10	1,8	1.781		
Standardabw. 4.1-4.10	1,3	1.207	73,5%	67,8%
Mittelwert 5.1-5.10	6,2	2.081		
Standardabw. 5.1-5.10	2,5	1.752	41,0%	84,2%
Mittelwert 1.1-5.10	4,3	2.032		
Standardabw. 1.1-5.10	2,8	1.866	65,2%	91,9%
Mittelwert A	1,7	3.110		
Standardabw. A	0,5	3.944	27,3%	126,8%
Mittelwert B1	5,7	1.707		
Standardabw. B1	4,3	1.117	75,7%	65,4%
Mittelwert B2	3,4	2.165		
Standardabw. B2	2,2	1.176	65,7%	54,3%
Mittelwert B3	4,0	2.300		
Standardabw. B3	0,5	1.898	12,5%	82,5%
Mittelwert B4	2,9	1.842		
Standardabw. B4	0,8	1.717	28,2%	93,3%

Abbildung 6.31: Cd, Cu Mittelwerte und Standardabweichungen (aus den Bestimmungswerten der (Mehrfach-) Aufschlüsse) nach Tagesproduktionen und Aufbereitungsmethoden

6.5 Detaillierte Analyse ZEMKA

Für die detaillierte Analyse der >100mm Fraktion der ZEMKA wurde im Vorfeld gebeten über 2 Wochen bei jedem Wechsel der Presscontainer eine Probe zu entnehmen und für die Probennahme bereit zu stellen. Aufgrund der geringen Anzahl an verfügbaren Einzelproben wurde darauf abgezielt, zu zeigen, dass die Vorgehensweise bei abhängigen Proben¹⁴ Messergebnisse mit geringen Schwankungen ergibt. Diese Schwankungen werden dann mit dem Fundamentalfehler für diese Probenahme verglichen.

ZEMKA	Beschreibung	Anmerkungen
Fraktion	> 100mm, Fe Abscheider, d_{95} ca. 250mm, $g=0,5$	
Betrachtete Produktionsmenge	Ca. 150t	
Probenahme	Sammel-/ Mischprobe aus 16 Einzelproben á 800 l, in Summe also ca. 12 m ³ , die über 8 Tage von der Übergabestelle an die Presscontainer gewonnen (2xtäglich); Material durch mehrtägige Lagerung verdichtet	
Aufbereitung 1	DWZ Endkorngröße 40mm	Volumenverringering
Verjüngung	Fraktionales Schaufeln auf 1.000l	Schaufel 1 → Teilprobe Schaufel 2-5 → verwerfen Schaufel 6 → Teilprobe Schaufel 7-10 → verwerfen usw.
Aufbereitung 2	Doppelwellenzerkleinerer, Endkorngröße 30mm	
Verjüngung	Fraktionales Schaufeln	Handschaufel, wie oben
Laborprobeprobe	3x20l	

Abbildung 6.32: Schema der Probenahme ZEMKA für die detaillierte Analyse Oktober 2004

¹⁴ Anmerkung: die Laborproben 1.1-5.10 in der Untersuchung ZEMKA/Lannach im April 2003 sind voneinander unabhängige Proben, da sie, abgesehen von der Beurteilungsmenge der 5 Tagesanlieferungen, von der jeweils 10 Laborproben eine repräsentieren, in keiner stofflichen Beziehung zueinander stehen. Die Laborproben dieses Untersuchungsteils sind voneinander abhängig, da sie im Zuge der Aufbereitung derselben Teilprobe entstammen.

Siedlungsabfall vorzerkleinert 250mm Sieberlauf			
Größtkorn (95% Perzentil):	250 mm		
gewählte Menge der Sammelprobe:	12000 Liter		
relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt:	1,8 % für Heizwert		
	1,0 % für GV		
	14 % für Chlor		
	43 % für Kupfer		
	46 % für Cadmium		
↓			
Zerkleinerung Doppelwellenzerkleierer			
Größtkorn (95% Perzentil):	40 mm		
gewählte Menge der Sammelprobe:	1000 Liter		
relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt:	0,4 % für Heizwert		
	0,2 % für GV		
	3 % für Chlor		
	10 % für Kupfer		
	10 % für Cadmium		
↓			
Zerkleinerung Doppelwellenzerkleierer			
Größtkorn (95% Perzentil):	30 mm		
gewählte Menge der Sammelprobe:	20,0 Liter		
relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt:	1,8 % für Heizwert		
	1,00 % für GV		
	14 % für Chlor		
	44 % für Kupfer		
	46 % für Cadmium		
↓			
Entnahme von Analysenproben:			
Größtkorn:	0,5 mm		
gewählte aufzubereitende Menge:	Cl 1 g, Cu + Cd 0,2 g, GV 1 g, HW 0,5 g		
relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt:	0,2 % für Heizwert		
	0,08 % für GV		
	1 % für Chlor		
	8 % für Kupfer		
	9 % für Cadmium		
		relative Standardabweichung für alle Schritte:	
			2,6 % für Heizwert
			1,4 % für GV
			20 % für Chlor
			63 % für Kupfer
			66 % für Cadmium

Abbildung 6.33: Abschätzung der Beiträge zum Fundamentalfehler der Probenahme durch die einzelnen Aufbereitungsschritte, die Vorgaben sind der Tabelle 6.9 zu entnehmen

Parameter	Probe 1 mg/kg TS	Probe 2 mg/kg TS	Probe 3 mg/kg TS	Mittelwert/ Standardabw.
As	5,8	4,8	4,9	
+/-	0,5	0,21	0,26	
Be	<2,5	<2,5	<2,5	
Pb	79	80	73	
+/-	8	5	9	
Cd	6,6	4	4	4,9
+/-	0,4	1,2	1,7	1,5
Cr	390	220	690	
+/-	60	9	11	
Hg	1,0	7	4	
+/-	0,3	5	4	
V	6,1	6,0	6,7	
+/-	0,2	0,7	0,1	
Tl	0,20	0,20	0,23	
+/-	0,02	0,05	0,003	
Sb	4	6	5,7	
+/-	1,2	3,4	0,10	
Ni	31,0	25,0	28,0	
+/-	5	2,3	7,0	
Cu	2000	338	3000	1779
+/-	2000	9	1800	1345
Co	3,07	5,3	3,4	
+/-	0,04	0,2	0,2	
Sn	6,00	13,00	10	
+/-	0,9	6,00	2,2	
Mn	196	180	188	
+/-	8,00	12,00	7,00	
Zn	900	488	730	
+/-	300	5	60	
Al⁹	9372	8693	7640	
+/-	923	395	130	
HW o TS kJ/kg	20368	20545	21864	20926
+/-	54	29	40	817
HW u OS kJ/kg	13930	14100	15030	14353
+/-	40	100	30	592
F	80	90	100	
+/-	10	9	50	
S	1600	1780	1800	
+/-	400	40	200	
Cl	8150	8800	11900	9617
+/-	300	200	300	2004
TOC %	52,08	54,74	56,46	
+/-	1,87	1,76	0,59	
Glühverlust %	76,52	78,34	79,20	78,02
+/-	0,74	0,07	0,48	1,37
WG %	22,71	22,65	22,53	
TS %	77,29	77,35	77,47	
Störstoffe %	7,04	5,13	3,29	
PCB	0,030	0,032	0,043	

Abbildung 6.34: Analysenwerte ZEMKA¹⁵, die Probenahme und Probenaufbereitung kann Abbildung 6.32 entnommen werden

¹⁵ Die Konzentrationsdifferenz zu Aluminium oxidisch ist nicht signifikant. Aufgrund der Ergebnisse kann kein metall. Aluminium nachgewiesen werden.

Parameter	Fundamentalfehler der Probenahme geschätzt für ZEMKA Okt 2003 angegeben als Standardabweichung der Normalverteilung		Mittelwert aus Analyse (3 Proben)	Standard- abweichung (3 Proben)
	in [%]	bezogen auf den Mittelwert aus 3 Bestimmungen		
Heizwert	2,6	500 kJ/kg TS	20.900 kJ/kg TS	800 kJ/kg TS
Glühverlust	1,4	1,1%	78,02%	1,37%
Chlor	20	1.920 mg/kg TS	9.600 mg/kg TS	2.000 mg/kg TS
Cadmium	66	3,2 mg/kg TS	4,9 mg/kg TS	1,5 mg/kg TS
Kupfer	63	1.130 mg/kg TS	1.800 mg/kg TS	1.300 mg/kg TS

Abbildung 6.35: Probenahme und Probenaufbereitung einer heizwertreichen Fraktion bei der ZEMKA: Vergleich der gemäß CEN TC 292 TR 1-5 abgeschätzten theoretischen relativen Standardabweichung mit den zwischen 3 Proben gemessenen Daten. Die Vorgaben und Annahmen für die Abschätzung sind der Tabelle 6.9 zu entnehmen.

Tabelle 6.9: Vorgaben u. Annahmen für die Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahme ZEMKA/Lannach Oktober 2003

statistischer Parameter	Siedlungsabfall vorzerkleinert 250mm	Zerkleinerung Doppelwellenzerkleierer	Zerkleinerung Doppelwellenzerkleierer	Probenaufbereitung Schneidmühle
	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4
Vorgaben bzw. Annahmen:				
durchschnittliches Größtkorn (95-Perzentil) in mm	250	40	30	0,5
durchschnittliche Schüttdichte in kg/m ³	250	250	300	150
Korrekturfaktor für Korngrößenverteilung	0,5	0,5	0,5	0,25
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (Richtwert)	2%	2%	2%	2%
gewählte Menge Sammelprobe in Liter	12.000	1.000	20	hängt von der Analyse ab
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Chlor	1,59%	1,59%	1,59%	1,59%
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Kupfer	0,15%	0,15%	0,15%	0,15%
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Cadmium	0,17%	0,17%	0,17%	0,17%
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) GV	79,75%	79,75%	79,75%	79,75%
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) H ₂ O	52,25%	52,25%	52,25%	52,25%

Bei der Abschätzung zeigt sich, dass die Fehlerbeiträge des Schritt 1 und des Schritt 3 (siehe

Abbildung 6.33) kritisch sind. Betrachtet man die einzelnen Parameter, so wird Chlor wiederum, in Bezug auf die Streuung, sehr gut abgeschätzt, Cadmium wird überschätzt und Kupfer (überraschend) gut geschätzt. Bei Kupfer wird darauf hingewiesen, dass ein Teil auch bei den Störstoffen (5-7%) mit aussortiert wurde. Cadmium dürfte nicht nur partikulär, sondern auch dispers verteilt sein, deshalb die geringe Streuung. Für den Heizwert und den Glühverlust liegen die abgeschätzten Werte unter den realisierten. Da diese normal verteilt sind stimmen sie bei größeren Messserien besser überein, soweit keine Ausreißer auftreten (vgl. Tabelle 6.5 und Tabelle 6.6). Insgesamt ist zu berücksichtigen, dass für einen Vergleich mit statistischen Kennwerten einer Verteilung 3 Realisierungen des Parameters eine geringe Anzahl ist.

Für eine grundlegende Charakterisierung sowie Übereinstimmungsprüfungen wird daher aus heutiger Sicht die in Kapitel 10 folgende Vorgehensweise vorgeschlagen.

7 UDB Umweltdienst Burgenland

7.1 Anlage UDB

Eigner der MBA Oberpullendorf ist die Umweltdienst Burgenland GmbH. Die Kapazität der Anlage beträgt rund 45.000 Mg. Derzeit befindet sich bereits eine neue Anlage am Nebengelände in Bau.

Tabelle 7.1: Allgemeine Daten zur Anlage Oberpullendorf

Betreiber	Umweltdienst Burgenland GmbH
Standort	7350 Oberpullendorf (Burgenland)
Inbetriebnahme	1978 – 1981
Jahreskapazität	ca. 45.000 Mg

7.1.1 Input und Output der Anlage Oberpullendorf

1999 wurden 37.753 Mg Restmüll, 5.327 Mg Klärschlamm, 1.039 Mg Bioabfälle, 1.447 Mg Gewerbeabfälle, 1.070 Mg Friedhofsabfälle, 3 Mg kontaminiertes Erdreich und 325 Mg Papier und Pappe behandelt (siehe Tabelle 7.2). Als Output fielen 15.479 Mg Rottegut, 23.258 Mg heizwertreiche Fraktion, 1.089 Mg Fe-Metalle und 107 Mg NE-Metalle an.

Tabelle 7.2: Input/Output der Anlage Oberpullendorf

Input (1999)	Menge [Mg/a]	Output (1999)	Menge [Mg/a]
Restmüll	37.753	Rottegut	15.479
Klärschlamm	5.327	heizwertreiche Fraktion	23.258
Bioabfälle (z.B. abgelaufene Lebensmittel)	1.039	Fe-Metalle	1.089
Gewerbeabfälle	1.447	NE-Metalle	107
Friedhofsabfälle	1.070		
kontaminiertes Erdreich	3		
Papier und Pappe beschichtet	325		
Summe Input	46.964	Summe Output	39.933

Das Rottegut wird zur Rekultivierung der Deponien der Umweltdienst Burgenland GmbH und als Methanoxidationsschicht genutzt. Die heizwertreiche Fraktion wurde zum

Untersuchungszeitpunkt noch deponiert. Die Fe-Metalle werden dem Schrotthandel zur Verwertung übergeben.

7.1.2 Verfahrensbeschreibung der Anlage Oberpullendorf

Der verfahrenstechnische Aufbau ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Nach der Abtrennung von sperrigen Gegenständen und Fe-Metallen (nur bei den 2 großen Trommeln) wird der Restmüll in Rottetrommeln (System DANO) gemeinsam mit Klärschlamm vermischt und bei einer Aufenthaltszeit von 24 - 36 Stunden vorgerottet, wobei zwei große und eine kleine Trommel zur Verfügung stehen. Die am Ende der Trommeln angeflanschten Siebe sorgen für eine Trennung in die Fraktionen < 65 mm und > 65 mm. Das Material < 65 mm wird nach einer Magnetscheidung in einem Spannwellensieb in die Fraktionen < 25 mm und 25 – 65 mm getrennt. Die Fraktion 25 - 65 mm passiert einen NE-Metallabscheider und gelangt anschließend auf die Deponie.

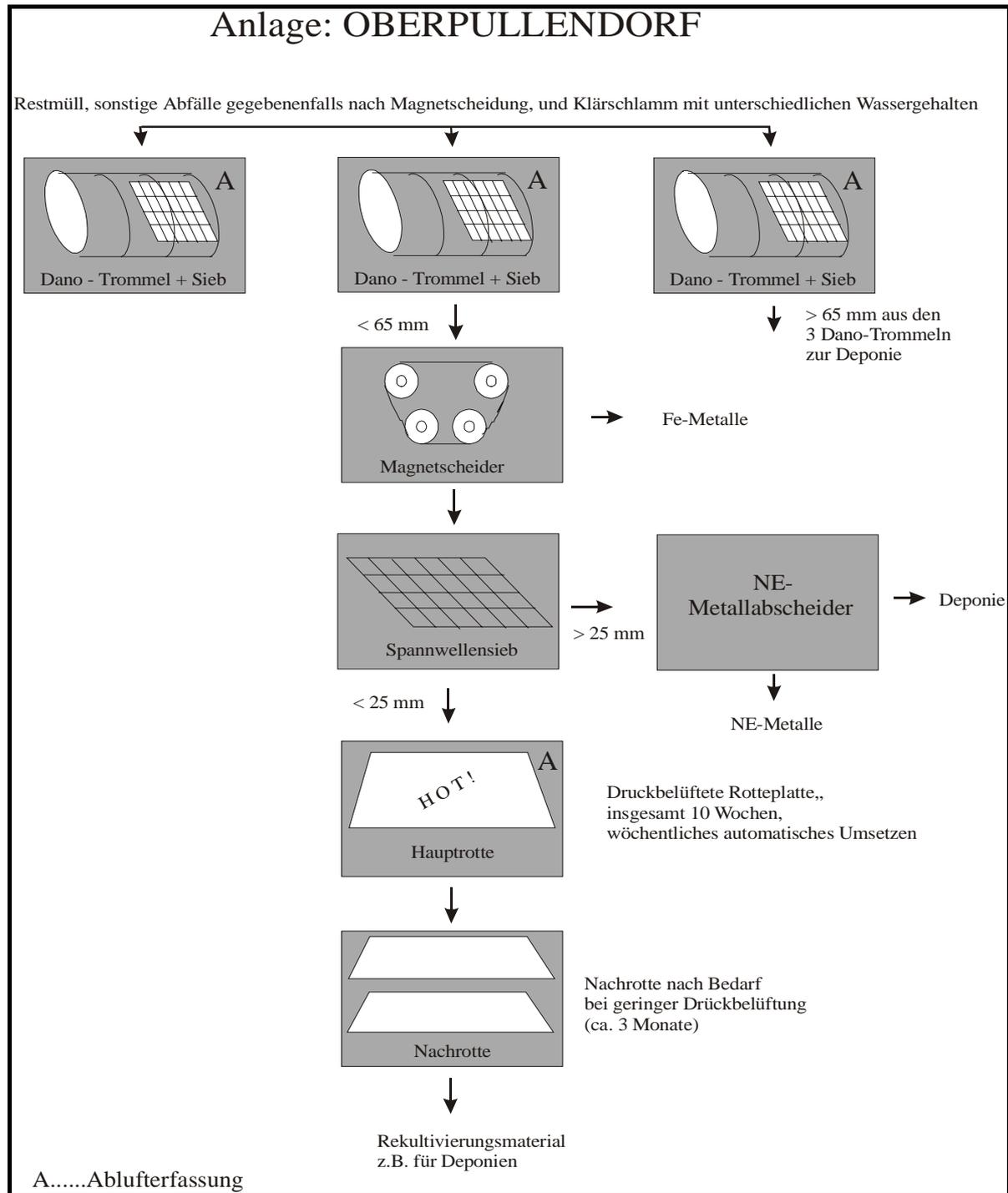


Abbildung 7.1: Fließbild der Anlage Oberpullendorf

Verfahrensspezifische Daten der Anlage Oberpullendorf sind in Abbildung 7.2 zusammengefasst.

Charakteristika der mechanischen Behandlung	Fe-Abscheidung, Klärschlammdosierung, Homogenisierung, Siebung (65 mm, 25 mm)
Charakteristika der biologischen Behandlung	1-2 Tage dynamische, technisch belüftete, bewässerte biologische Aktivierung (Rottetrommel) + 10 Wochen quasi-statische, technisch belüftete, bewässerte Mietenrotte (Wendetechnik) + ca. 12 Wochen statische Mietenrotte;
Gesamtrottedauer	ca. 22 Wochen
Hauptrotteverfahren	Rottetrommel + umhauste Mietenrotte (Wendetechnik)
Abluftbehandlung	Flächenbiofilter

Abbildung 7.2: Verfahrensspezifische Daten der Anlage Oberpullendorf

7.2 Probenahme und Probenaufbereitung

Im August wurde die Grundcharakterisierung mit Material aus dem laufenden Betrieb (Bandabwurf) durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Fraktion >25mm als auch die Fraktion >65mm beprobt. Zu allen Zeitpunkten war ein Fe-Abscheider integriert und es wurde Klärschlamm zugemischt. Es wurden pro Tag zw. 5 und 8 Einzelproben (200-400l) entnommen. Mehr war durch das dafür nötige Rangieren der Sattelschlepperanhänger nicht durchsetzbar. Das Material kann als sehr textilienreich beschrieben werden. Die Vorzerkleinerung dient nur dem Aufreißen der Müllsäcke und zerkleinert oft Textilien oder Folien nicht. Eine Tagesproduktion entspricht dabei ca. 180t. Eine neue Anlage befindet sich in Bau.

Umweltdienst Burgenland UDB	Beschreibung	Anmerkungen
Fraktion	> 25mm, >65mm, Fe Abscheider	
Betrachtete Produktionsmenge	4x 180t	4 Tagesproduktionen
Verjüngung	Vom Abwurf, 5-8 Einzelproben á 200-400l pro Tag	
Aufbereitung 1	Doppelwellenzerkleinerer 30mm	
Verjüngung	10-20l, 8-12 Teilproben vom Abwurf des DWZ, Sammel-/ Mischproben á 150l	Teilprobe 1 → Sammel-/ Mischprobe 1 Teilprobe 2 → Sammel-/ Mischprobe 2 ... Teilprobe 14 → Sammel-/ Mischprobe 4
Aufbereitung 2	Doppelwellenzerkleinerer, 20mm	
Verjüngung	Viertelteilung	
Feldprobe	10l	

Abbildung 7.3: Probenahmeschema Umweltdienst Burgenland

Die Probenahme fand mit Hilfe eines Laders statt, der aus dem Abwurf der Verladestation Einzelproben von 200-400 l entnommen hat.



Abbildung 7.4: Verladestelle und Entnahmeort der Einzelproben

Die Entnahme konnte mehrmals pro Tag, allerdings nur zwischen 5 und 8 mal durchgeführt werden, weil dies ein Umschalten der Austrageinheit notwendig machte. Einfaches Umschalten zw. den Ladestationen war nicht möglich, weil auf der linken Seite der Fe-Abscheider nicht funktionierte.

Der Laderschaufelinhalt wurde in der Halle auf besenreinem, trockenem Betonboden ausgekippt.



Abbildung 7.5: Einzelprobe: eine teilweise gefüllte Laderschaufel

Danach wurde die Menge auf große Metallstücke und Steine untersucht und mit dem Doppelwellenzerkleinerer aufbereitet.



Abbildung 7.6: Störstoffe am 2. Tag der Probenahme und Aufbereitung

Aus dem Abwurf des Doppelwellenzerkleinerers wurden zur Verjüngung zufällig Proben entnommen und zu Tagessammelproben von ca. 150l vermengt. Die Entnahme geschah durch Einsetzen einer Kunststoffkiste in die Auffangtonne unter dem DWZ. So konnte diese Entnahme (Menge zw. 10 und 20l) häufig erfolgen. Nachteilig ist dabei der Zeitaufwand für die Entnahme und das Anfahren des Zerkleinerers. Bei dieser Vorgangsweise wurde die Vorstellung verfolgt, dass durch die kübelweise Aufgabe in den DWZ und durch die Zerkleinerung und Mischung das Material vergleichmäßigt wird und als Produktstrom aus dem DWZ austritt.



Abbildung 7.7: zweiter Verjüngungsschritt im Auswurf des Doppelwellenzerkleinerers

Die Sammel-/ Mischproben (je 150 l) wurden ein zweites Mal mit dem DWZ aufbereitet, da dies zu einer besseren Durchmischung und weiteren Zerkleinerung führte. Der letzte Verjüngungsschritt zur Laborprobe wurde mittels Viertelteilung durchgeführt.



Abbildung 7.8: zweimal zerkleinertes Material

Es wurden 2 Fraktionen betrachtet, eine Fraktion, die als $>65\text{mm}$ bezeichnet wird, weil die Löcher im Trommelsieb 65mm Durchmesser haben. Allerdings sind über den Querschnitt einige Löcher diagonal miteinander verbunden und ergeben somit ein Schlitzloch von ca. $180 \times 65\text{ mm}$. Weiters bietet die Anlage die Möglichkeit einer Absiebung des Siebdurchgangs bei 25mm und einer Rückvermischung des Materials mit der Fraktion $>65\text{mm}$. Diese zweite Fraktion wird nach der Rückmischung als $>25\text{mm}$ bezeichnet. Die Siedlungsabfälle wurden jeweils in der Siebtrommel mit Klärschlamm vermischt. Die Dichte des Materials ($\rho \sim 500\text{ kg/m}^3$) und der Wassergehalt waren deshalb höher als bei anderen MA Fraktionen. Auch der Feinanteil war deutlich höher. Die Vermischung in der Trommel über 24h führt auch zur Bildung von „Zöpfen“, bei denen sich Textilien und Folien um Seile oder Drähte wickeln und $10\text{-}25\text{ kg}$ schwere Agglomerate bilden.



Abbildung 7.9: Das lange Mischen in der Trommel führt zur Bildung von „Zöpfen“

Die Metallabscheidung wird durch 2 Umstände beeinträchtigt. Der eine ist die Einbindung von Fe-Metalteilen in einen Zopf und der zweite ist das Auffüllen von Hohlräumen der Fe-Körper mit Feinanteilen bzw. Klärschlamm. Das dadurch erhöhte Gewicht führt ebenfalls zu einer verringerten Abscheideleistung. Als weitere Auffälligkeit ist der geringe Aufschlussgrad von Textilien und dickeren Folien (z. B. PVC Bodenbelag) zu nennen, da der Zerkleinerer in erster Line zum Aufreißen der Abfallsäcke dient. Bei der Beurteilung wurden folgende Standardabweichungen erreicht:

Parameter	Mittelwert >65mm	rel. Standard- abweichung UDB 2003 [%] 16 Analysenproben <1mm,	rel. Standard- abweichung UDB 2003 [%] 9 Analysenproben <0,25mm	Mittelwert >25mm	rel. Standard- abweichung UDB 2003 [%] 18 Analysen- proben <1mm,	rel. Standard- abweichung UDB 2003 [%] 6 Analysenproben <0,25mm
Glühverlust	62,0%	3,7 (5 Proben)		55,7%	3,9 (3 Proben)	
Oberer Heizwert	17.300 kJ/kg TS	6 (5 Proben)		16.700 kJ/kg TS	11 (3 Proben)	
Chlor	9.270 mg/kg TS	55	26	10.500 mg/kg TS	40	48
Cadmium	1,5 mg/kg TS	94	73	2,5 mg/kg TS	139	127
Kupfer	590 mg/kg TS	281	243	890 mg/kg TS	231	254

Abbildung 7.10: Mittelwerte und Standardabweichungen UDB

Nachfolgend die Vorgaben und Annahmen sowie die errechneten Fundamentalfehler der Probenahme.

statistischer Parameter	Probenahme	Probenahme	Probenaufb.	Probenaufb.
	Fraktion < 200 mm	Fraktion < 40 mm	Zweiwellenzerkl.	Schneidmühle
Vorgaben bzw. Annahmen:	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4
durchschnittliches Größtkorn (95-Perzentil) in mm	200	40	30	1
durchschnittliche Schüttdichte in kg/m ³	500			100
Korrekturfaktor für Korngrößenverteilung	0,25			
gewählte Menge Sammelprobe in Liter	2000	150	10	hängt von der Analyse ab
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Chlor			1,7%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Kupfer			0,074%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Cadmium			0,067%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) GV			58,8%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) HW			42,50%	

Abbildung 7.11: Vorgaben und Annahmen für die Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahme UDB Juni 2003

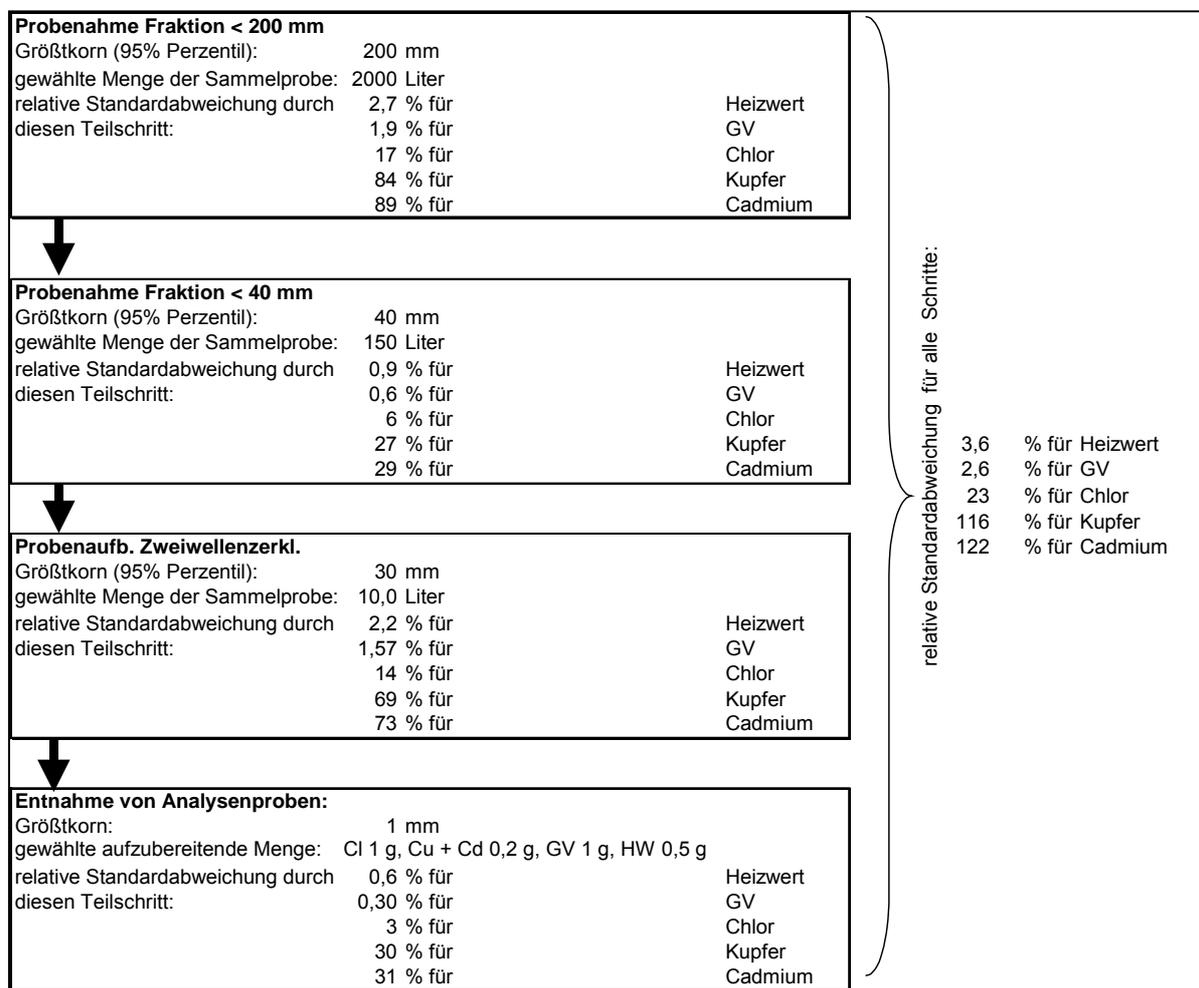


Abbildung 7.12: Abschätzung des Fundamentalfehlers für die Probenahme und Probenaufbereitung der heizwertreichen Fraktion (>60 mm bzw. >20 mm) bei der MBA Oberpullendorf (UDB) unter der Berücksichtigung der Vorgaben und Annahmen gemäß

Abbildung 7.11 zu entnehmen: Aufschlüsselung des als relative Standardabweichung ausgedrückten Fundamentalfehlers der Probenahme für die einzelnen Teilschritte und als gesamte relative Standardabweichung über alle Schritte.

Aufgrund der Zusammensetzung des Materials mit einem hohen Feinanteil wurde der Korrekturfaktor jeweils 0,25 gesetzt. Dennoch zeigt die Gesamtheit der Analysen bei Cd geringere Streuungen als zu erwarten waren. Statistisch gibt es dafür vor allem die Erklärung, dass die Frachten nicht nur über wenige große sondern auch über viele kleine Teilchen transportiert wurden. Ein Indiz verstärkt diese Annahme: Eine Probe mit 25% PVC Folie brachte zwar CI-Werte von 120 g/kg TS aber nur 20 mg Cd / kg TS. Wenn das Cd hauptsächlich als Stabilisator in PVC im Material auftreten würde, wie zuvor angenommen, wären 200mg zu erwarten gewesen. Oder die Zumischung betrug in diesem Fall nicht wie angenommen 0,2% Cd / kg PVC sondern 0,02%.

Einzelne Stücke im Material wie 4m² PVC Boden, PVC Handtaschen, große Metallgefäße mit Feinmaterial gefüllt und zahlreiche Textilien machten die Beprobung des Materials zusätzlich zur geringen Möglichkeit der Entnahme von Einzelproben bei der Verladestelle zu einem äußerst schwierigen Unterfangen. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen, als worst case, wieder. Von der Gewinnung von Teilproben aus dem DWZ-Abwurf wurde nach dieser Probenahme abgegangen. Obwohl sie zufällig gezogen wurden, ist die Durchmischung und Verjüngung der gesamten zerkleinerten Sammel-/ Mischprobe als günstiger anzusehen. Damit wurde aber auch Abschied von der Gewinnung unabhängiger Sammel-/ Mischproben im Zuge der Kampagne genommen. Für den Test des Fraktionierten Schaufelns bei Thöni wurden abhängige Sammel-/ Mischproben gezogen.

Der Vergleich von Abschätzung des Fundamentalfehlers und der erreichten Standardabweichungen zeigt bei dieser Fraktion eine mitunter hohe Spannweite (Abbildung 7.13).

Parameter	rel. Standard-abweichung UDB 2003 [%]	Fundamentalfehler der Probenahme geschätzt UDB 2003 angegeben als relative Standardabweichung der Normalverteilung in [%]	Faktor: Relative Standardabweichung/ abgeschätzter Fundamentalfehler
Oberer Heizwert	6-11	3,6	1,7-3,1
Glühverlust	3,7-3,9	2,6	1,4-1,5
Chlor	26-55	23	1,1-2,4
Cadmium	73-139	116	0,6-1,2
Kupfer	231-281	122	1,9-2,3

Abbildung 7.13: Vergleich der relativen Standardabweichung der Probenahme und Analyse mit dem geschätzter Fundamentalfehler der Probenahme für die Fraktion <20 mm bzw. <65 mm bei der MBA Oberpullendorf (UDB), 2003

7.3 Zerkleinerung <0,25mm

Die feinere Aufbereitung der Analysenprobe hat noch nicht den gewünschten nachweisbaren Erfolg für alle Parameter gebracht. Die Vermutung liegt nahe, dass die Gehalte zwischen den Proben stärker schwanken als innerhalb der Probe. Deshalb ist eine bessere Genauigkeit auf diesem Wege nicht erkennbar gewesen. Dennoch ist die Zerkleinerung auf <0,25mm mit einer Fritsch Pulverisette 19 mit Zyklon und Sauggebläse sowie eingesetztem 0,25mm Trapezsieb vielversprechend verlaufen. Um den Rückstand in der Mühle zu minimieren ist einerseits eine sehr langsame Aufgabe und ein Rückführen des Rückstandes nötig. Im Mahlrückstand wurde ein überdurchschnittlicher Chlorgehalt nachgewiesen (23.400 mg/kg TS) und betrug zwischen einem Viertel und der Hälfte des Volumens des Mahlgutes ohne Rückführung. Im Versuch erfolgte die Kühlung nur durch das Sauggebläse, eine Versprödung mit Stickstoff ist daher zusätzlich zu empfehlen.

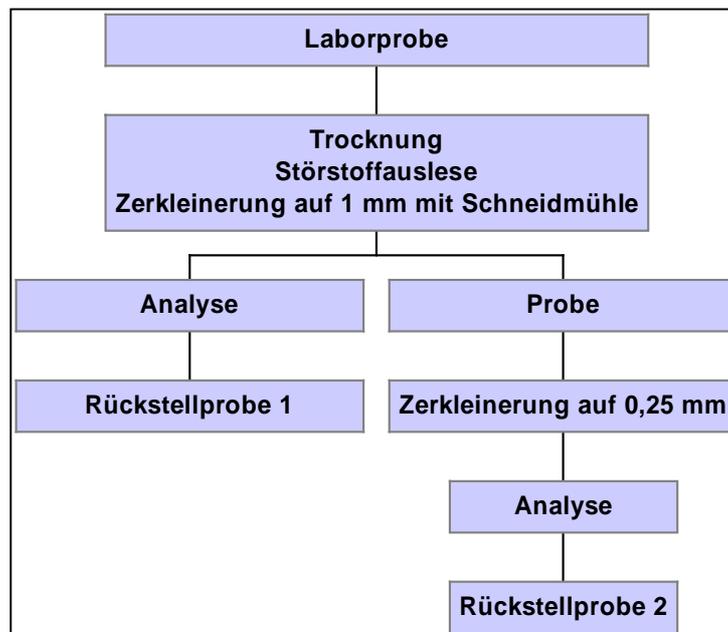


Abbildung 7.14: Vorgehen bei der Zerkleinerung auf <math><0,25\text{ mm}</math>

Die nachfolgenden Tabellen zeigen diese systematische Entfrachtung der Proben durch die versuchte feinere Aufbereitung bei Chlor sehr deutlich. Bei Cadmium und Kupfer werden die schon mehrfach aufgezeigten Schwierigkeiten deutlich, wobei beim Parameter Cd recht gute Übereinstimmung gefunden wird, nur die, auch in den Einzelmessungen stark streuenden Werte der Probenpaare 632/828 u. 634/829 fallen auf. Zu besonderen Beobachtungen bei der Analyse kam es dabei nicht. Für Kupfer zeigen sich stark streuende Werte noch öfter. Dabei ist jeweils ein Aufschluss mit hohen Gehalten gemessen worden (621/824, 632/828, 640/831).

Proben	Cadmium >25mm mg/kg TS		Chlor >25mm mg/kg TS		Kupfer >25mm mg/kg TS	
	<1mm	<0,25mm	<1mm	<0,25mm	<1mm	<0,25mm
621 u. 824	1,7	2	9.800	7.400	2.400	314
622 u. 825	1,28	2	8.900	5.900	600	152
626 u. 826	3,1	1,2	17.700	6.700	215	173
628 u. 827	3,4	2	20.500	16.800	513	180
632 u. 828 ¹⁶	12,8	1,7	120.000	103.000	3.000	81
634 u. 829	2,9	11,5	6.700	6.100	135	111

Abbildung 7.15: Vergleich der unterschiedlich aufbereiteten Proben und ihrer Gehalte an Cd, Cu und Cl der Fraktion >25mm

¹⁶ Bei dieser Probe handelt es sich um 25% PVC Bodenbelag in MBA-Material als Matrix

Probe	Cd		Cl		Cu	
	>65mm mg/kg TS	Wert	>65mm mg/kg TS	Wert	>65mm mg/kg TS	Wert
	<1mm	<0,25mm	<1mm	<0,25mm	<1mm	<0,25mm
638 u. 830	3,4	2,5	5.300	5.900	135	172
640 u. 831	1,1	2,5	5.950	6.200	3.000	140
641 u. 832	0,8	0,9	5.800	4.400	127	113
645 u. 833	1,9	2	8.600	9.200	95	400
646 u. 834	1,8	1,6	9.290	9.100	1.500	624
649 u. 835	1,2	1,35	8.400	6.300	150	108
650 u. 836	3,6	1,8	13.200	8.500	510	183
653 u. 837	0,7	1	8.000	6.800	150	180
654 u. 838	1,3	1,2	5.500	4.660	170	170

Abbildung 7.16: Vergleich der unterschiedlich aufbereiteten Proben und ihrer Gehalte an Cd, Cu und Cl der Fraktion >65mm

8 Thöni

8.1 Anlage Fa. Thöni

Eigner der mechanisch-biologischen Behandlungsanlage in Kufstein sind die Fa. Thöni (maschinentechnischer Anlagenteil) und die Stadtgemeinde Kufstein (infrastrukturelle Einrichtungen und Standort der Anlage). Betreiber der Anlage ist die Fa. Thöni.

Betreiber	Fa. Thöni Industriebetriebe GmbH
Standort	6410 Telfs (Tirol)
Inbetriebnahme	Kompostierung 1995, Pilotanlage MBA 1997, MBA 2000
Jahreskapazität	ca. 14.000 Mg (Kompostierung 4.000 Mg, MBA 10.000 Mg)

Abbildung 8.1: Allgemeine Daten zur Anlage Kufstein

8.1.1 Input des Abfallbehandlungszentrums Kufstein

Die Anlage Kufstein ist für einen Input von 10.000 Mg Rest- und Sperrmüll und 4.000 Mg Bioabfälle konzipiert worden. Von Seiten der Fa. Thöni rechnet man mit den in Abbildung 8.2 angeführten Outputmengen. Die heizwertreiche Fraktion soll in der Reststoffverwertung Lenzing thermisch behandelt werden. Die Fe-Metalle werden dem Schrotthandel zur Verwertung übergeben.

Gepannter Input	Menge [Mg/a]	Voraussichtlicher Output	Menge [Mg/a]
Bioabfälle	4.000	Fertigkompost	ca. 2.000
Rest- und Sperrmüll	10.000	Heizwertreiche Fraktion	ca. 6.850
		Fe-Metalle	ca. 150
Summe Input	14.000	Summe Output	ca. 9.000

Abbildung 8.2: Input und Output der Anlage Kufstein

8.1.2 Verfahrensbeschreibung der Anlage Kufstein

Haus-, Sperr- und Gewerbeabfälle werden nach Aussortierung von Grobstoffen zuerst einer Zerkleinerung, Metallabscheidung (Fe-Abtrennung durch Überbandmagneten) und Siebung (50 mm) zugeführt. Der Siebüberlauf wird anschließend einer biologischen Trocknung (zur Reduktion des Wassergehaltes unter der Ausnützung der Selbsterhitzung organischer Anteile und der Siebdurchgang einer aeroben Rotte (Intensiv- und Nachrotte zur biologischen Stabilisierung durch Ab- und Umbau von organischen Substanzen sowie zur Reduktion des Wassergehaltes) unterzogen. Der Rotteoutput wird mit dem Material aus der

biologischen Trocknung zu einer sogenannten „heizwertreichen Fraktion“ zusammengeführt und der Restoffverwertung Lenzing zugeführt.

Die Abluft aus den Rotteräumen wird zusammen mit der Abluft aus den Bereichen der Trocknung und der Aufbereitungshallen abgesaugt und in weiterer Folge einem neutralen Wäscher und geschlossenen Container-Biofiltern zugeführt.

Die verfahrensspezifischen Daten sind in Abbildung 8.3 zusammengefasst.

Charakteristika der mechanischen Behandlung	Zerkleinerung, Fe-Abscheidung, Siebung (50 mm)
Charakteristika der biologischen Behandlung	2 Wochen dynamische, technisch belüftete, bewässerte geschlossene Rotte im Dynamikmodul, + 8 - 10 Wochen statische, technisch belüftete Mietenrotte im Statikmodul
Gesamtrottedauer	10 - 12 Wochen
Hauptrotteverfahren	Dynamik- u. Statikmodul
Abluftbehandlung	geschlossener Container-Biofilter mit neutralem Wäscher

Abbildung 8.3: Verfahrensspezifische Daten der Anlage Kufstein

Für den Versuch wurde eine zusätzlicher Siebung durchgeführt. Dabei sollte eine alternative Behandlungsweise, die eine Absiebung nach der aeroben Rotte bei 18 mm vorsieht nachgebildet werden, ohne den Rottebetrieb zu beeinträchtigen. Der Siebunterlauf wurde für 1 Woche in einem Trocknungstunnel biologisch getrocknet und danach bei 18 mm abgesiebt. Der Siebüberlauf (18-50mm), vom Heizwert her als „mittlere Fraktion“ einzustufen, die typischerweise in einer Wirbelschichtverbrennung behandelt wird, wurde beprobt und analysiert. Zielsetzung der Untersuchungen ist ja die Entwicklung einer Probenahmemethodik für das ganze Spektrum an heizwertreichen Fraktionen.

8.2 Durchführung der Probenahme und Probenaufbereitung

Im Vorfeld des Versuchs wurde eine Trockenbox mit ca. 100m³ Material aus 3 Anlieferungen, die den Unterlauf einer Absiebung auf 50mm darstellen, befüllt. Das Material ist dabei einer Belüftung unterzogen, es findet daher eine Trocknung und ein biologischer Abbau statt.

Die Entnahme aus der Trockenbox und Aufgabe auf das 18 mm Trommelsieb erfolgte mit einem Radlader über 4 Tage jeweils am Vormittag. Die Einzelproben wurden aus dem Abwurf der Fraktion 18-50 mm mit einer Mini-Radladerschaufel (Fassungsvermögen 400 l (eben) – 500 l (leicht gegupft)) entnommen (Abb. 7.7). Das Probenahmegerät erfüllt somit die Anforderung größer als der Abwurfstrom zu sein. Pro Tag wurden mit 4-6 Einzelproben 6-8 Radladerschaufeln gefüllt. Diese Sammel- Mischprobe wurde, um eine möglichst gute

Durchmischung zu erreichen, aufgehäuft und als Teilprobe weiter verjüngt, d. h. in 10 l Kübel (Einzelprobe vom Haufwerk) umgeschaufelt und in Teilproben, die wiederum als Sammel-/ Mischproben (ca. 20 Einzelproben pro Sammel-/ Mischprobe) hergestellt wurden, übergeführt. So wurden Montag bis Donnerstag 12, 13, 15 und 10 Sammel-/ Mischproben hergestellt. Die 50 Sammel-/ Mischproben á 200 l (bzw. 800 l für die Wochensammelprobe für die detaillierte Analyse) wurden mit dem Doppelwellenzerkleinerer aufbereitet. Danach erfolgte eine Teilung zur Laborprobe entweder durch Viertelteilung oder durch fraktionales Schaufeln (Teilungsschaukeln, engl. fractional shovelling), sowie die Verpackung in dichte PE-Kübeln.

statistischer Parameter	Siedlungsabfall		Zerkleinerung	Probenaufb.
	vorzerkleinert 18-50mm	vorzerkleinert 18-50mm	Doppelwellenzerkleinerer	Schneidmühle
Vorgaben bzw. Annahmen:	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4
durchschnittliches Größtkorn (95-Perzentil) in mm	50	50	30	1
durchschnittliche Schüttdichte in kg/m ³		300		150
Korrekturfaktor für Korngrößenverteilung	0,5	0,5	0,25	0,25
gewählte Menge Sammelprobe in Liter	3000	200	10	hängt von der Analyse ab
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Chlor		1,09%		
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Kupfer		0,06%		
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Cadmium		0,04%		
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) GV		44,7%		
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) HW o		28,3%		

Abbildung 8.4: Vorgaben und Annahmen für die Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahme Thöni September 2003

Siedlungsabfall vorzerkleinert 18-50mm			
Größtkorn (95% Perzentil):	50 mm		
gewählte Menge der Sammelprobe:	3000 Liter		
relative Standardabweichung durch diesen Teilschritt:	0,5 % für	Heizwert	
	0,4 % für	GV	
	3 % für	Chlor	
	14 % für	Kupfer	
	17 % für	Cadmium	
↓			
Siedlungsabfall vorzerkleinert 18-50mm			
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	
↓			
Zerkleinerung Doppelwellenzerkleierer			
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	
↓			
Entnahme von Analysenproben:			
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	

relative Standardabweichung für alle Schritte:	3,7 % für Heizwert
	2,6 % für GV
	22 % für Chlor
	104 % für Kupfer
	131 % für Cadmium

Abbildung 8.5: Abschätzung des Fundamentalfehlers für die Probenahme und Probenaufbereitung der Fraktion 18 bis 50 mm bei der MBA Kufstein (Thöni) unter der Berücksichtigung der Vorgaben und Annahmen gemäß Abbildung 8.4 zu entnehmen: Aufschlüsselung des als relative Standardabweichung ausgedrückten Fundamentalfehlers der Probenahme für die einzelnen Teilschritte und als gesamte relative Standardabweichung über alle Schritte.



Abbildung 8.6: Mini-Laderschaufel als Probenahmewerkzeug

Durch die 2-fache Klassierung und die Eisenabscheidung waren für den Doppelwellenzerkleinerer nur noch sehr geringe Mengen an Störstoffen wie Schrauben, kleine Elektromotoren oder Metallstangen enthalten.



Abbildung 8.7: Störstoffe in Sammel-/ Mischprobe 2 der detaillierten Analyse

Aufgrund des sich an der Hallendecke bildenden Kondenswassers war der Hallenboden zumeist feucht. Auch konnte der Boden nicht mehr als besenrein gesäubert werden. Deshalb wurden die Tätigkeiten in den Säcken bzw. auf Unterlage durchgeführt. Das Eindringen von Feuchtigkeit in die Big Bags kann aber aufgrund deren gewebter Struktur nicht ausgeschlossen werden, des weiteren wurde die jeweilige Tages- Teilprobe (3-4 m³) auf

dem Untergrund aufgeschüttet, eine Kontamination mit anderem Rottegut ist somit nicht ganz auszuschließen. Das mobile Sieb wies Verunreinigungen von Feinstaub auf.



Abbildung 8.8: Entnahme von Einzelproben (10 l) aus der Teilprobe (3-4m³) und Herstellung der Sammel-/ Mischproben (200 l) auf feuchtem Hallenboden

8.3 Probenahme und Probenaufbereitung Thöni

Im September wurde eine Grundcharakterisierung einer 18-50 mm Fraktion bei Thöni, Kufstein durchgeführt. Das Material, ca. 100 m³, wurde aus 3 Anlieferungen im Laufe der vorhergegangenen 2 Wochen zusammengestellt. Diese wurden zerkleinert, Fe-entfrachtet, bei 50 mm abgesiebt und in den Trocknungstunnel eingebracht. Im Zuge der Versuchswoche wurde das Material mit einem Trommelsieb (18mm) abgesiebt. Vom Siebabwurf wurden Einzelproben gezogen, um die 2 Wochen repräsentieren zu können. Für den Vergleich von Viertelteilung und Fraktionalem Schaufeln war es nötig, keine unabhängigen Proben, mit ev. unterschiedlichen Gehalten zu haben, sondern abhängige, möglichst gleiche. Dies scheint aufgrund der Ergebnisse mit dem Aufhäufen und kübelweisen Abgraben gelungen zu sein.

Thöni	Beschreibung	Anmerkungen
Fraktion	18-50mm Gewerbe-, Siedlungsabfälle	Zerkleinerung, Fe-Abscheider, Trocknung und teilw. Rotte
Produktionsmenge	1x200 m ³ bei 50 mm abgesiebt, ergab ca. 100 m ³ Fraktion <50 mm	Mischprobe über 2 Wochen aus 3 Anlieferungen, auf Trocknung gelegt
Tagesmenge	ca. 50 m ³ bei 50 mm abgesiebt	
Absiebung	Trommelsieb 18mm	Verhältnis Fein : Grob ca. 40 : 60
Verjüngung 1	tägl. auf 3-4 m ³ vom Abwurf, 30-40 Einzelproben á ca. 100 l pro Tag	Bildung einer Teilprobe
Verjüngung 2	50 Sammel-/ Mischproben á 200l aus 20-25 Einzelproben á 8-10l vom Haufen (entnommen wie Stichproben der ÖNORM S2123)	Bildung von abhängigen Teilproben
Aufbereitung 1	Doppelwellenzerkleinerer <30 mm	
Verjüngung	Alternierend Viertelteilung und fraktionales Schaufeln	
Laborprobe	10 l	

Abbildung 8.9: Probenahmeschema Thöni

Damit wurden folgende Standardabweichungen erreicht:

Parameter	Mittelwert 18-50mm	rel. Standard- abweichung Thöni 2003 [%]	Standard- abweichung Thöni 2003
Oberer Heizwert	11.300 kJ/kg TS	9,2	1.040 kJ/kg TS
Glühverlust	44,7%	7,9	3,5%
Chlor	6.210 mg/kg TS	18	1.120 mg/kg TS
Cadmium	1,1 mg/kg TS	117	1,3 mg/kg TS
Kupfer	575 mg/kg TS	223	1.280 mg/kg TS

Abbildung 8.10: Mittelwerte und Standardabweichungen Thöni

Nachfolgend die geschätzten Fundamentalfehler der Probenahme in Abb. 7.12

Parameter	rel. Standard- abweichung Thöni 2003 [%]	Fundamentalfehler der Probenahme geschätzt Thöni 2003 angegeben als relative Standardabweichung der Normalverteilung in [%]	Relative Standardabweichung/ abgeschätzter Fundamentalfehler
Oberer Heizwert	9,2	3,7	2,5
Glühverlust	7,9	2,6	3,0
Chlor	18	22	0,8
Cadmium	117	131	0,9
Kupfer	223	104	2,1

Abbildung 8.11: Vergleich der relativen Standardabweichung der Probenahme und Analyse mit dem geschätzten Fundamentalfehler der Probenahme für die Fraktion 18-50 mm bei der MBA Kufstein (Thöni), 2003

Durch den Abbau organischer Substanz im Zuge der biologische Trocknung und die kleine Korngröße ist der obere Heizwert vergleichsweise gering, es handelt sich um eine typische Wirbelschichtfraktion. Die gute Durchmischung hat, wie bei der Fraktion ZEMKA, das Erreichen eines Gesamtfehlers nahe am geschätzten Fundamentalfehler (Ausnahme Kupfer) möglich gemacht.

8.4 Fraktionales Schaufeln im Vergleich mit der Viertelteilungsmethode

8.4.1 Fraktionales Schaufeln

Das Fraktionierte Schaufeln wird auch als fraktionsweises Schaufeln, fraktionierendes Schaufeln oder Teilungsschaufeln bezeichnet (engl. fractional shovelling).

Die Kampagne bei Thöni verfolgte einen weiteren Zweck neben der Charakterisierung der Fraktion 18-50 mm. Für die praxistaugliche Probenahme- und Aufbereitung sind praktikable Verjüngungsmethoden nötig. Zu diesem Zweck sollte das degenerierte Fraktionale Schaufeln [Gy, 1992, S. 416] getestet werden, weil dafür von Gerlach et al. für Bodenproben und synthetische Bodenproben der Nachweis erbracht worden ist, dass fraktioniertes Schaufeln gegenüber der Viertelteilung zu geringeren Fehlern bei der Probenverjüngung führt.

Beim Fraktionierten Schaufeln werden von der zu verjüngenden Menge (Sammelprobe, Batch) mit einer geeigneten Schaufel Teilmengen entnommen und zu neuen Haufen 1,2,3, usw. aufgeschüttet. Eine geeignete Schaufel hat erhöhte Ränder und die Breite ist min. 2,5 x der maximalen Teilchengröße, das Schaufelvolumen sollte somit die minimale Inkrementgröße nicht unterschreiten aber auch nicht zu sehr überschreiten. Die Haufen 2-4 können als verworfenes Material auch gemeinsam aufgehäuft werden. Verjüngungen von 1:2, 1:3, 1:4 sind erreichbar, darüber sollten 2 Schritte gewählt werden.

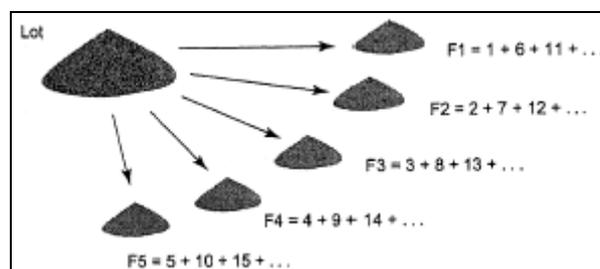


Abbildung 8.12: Fraktionales Schaufeln - Vorgehensweise bei einem Verjüngungsschritt, Quelle [Gerlach]

Die ÖNORM EN 932-2:1999 beschreibt das Einengen einer Probe durch fraktionales Schaufeln. Dabei wird zuerst die Anzahl der zu erhaltenen Teilproben als Masse

Laborprobe/Masse Test Probe ermittelt. Die Schaufelgröße wird dann so festgelegt, dass jede Teilprobe min. 10 mal bedient wird. Die Verjüngung findet in einem Schritt statt.

Die eingesetzte Methode geht über 2 oder 3 Schritte wobei n mit max. 5 pro Schritt begrenzt wurde. Für den letzten ist dann wieder mit min. 10 Schaufeln zu rechnen. Dies bietet den Vorteil einer besseren Durchmischung.

Das Bild 7.14 zeigt die Anwendung des Fraktionalen Schaufelns auf den letzten Teilungsschritt bei der Gewinnung einer Laborprobe. Dabei handelt es sich um eine 1:2 Teilung, das verworfene Material wird zu Abtransport in die Kiste eingefüllt, die Laborprobe in den Kübel.



Abbildung 8.13: Fraktionales Schaufeln – letzter Verjüngungsschritt

Als Schaufelwerkzeug wird eine Handschaufel mit einer Länge und Breite $>2,5$ mal dem D_{95} des Korns, sowie erhöhten Rändern und Gummilippe, zur leichteren Aufnahme von Feinmaterial, verwendet. Dennoch wird am Ende der Teilung auch das Feinmaterial flächenproportional (z.B. ein Drittel) eingekehrt.



Abbildung 8.14: auch der Feinanteil wurde der Probe bei der Teilung 1:2 zugegeben

8.4.2 Viertelteilung

Die Viertelteilung ist das Standardverfahren in der Abfallwirtschaft für Materialien die, aufgrund ihrer Neigung zur Brückenbildung, nicht in einem Riffelteiler oder Rotationsteiler verjüngt werden können. Das erreichte Teilungsverhältnis liegt bei 1:1. Dem entsprechend muss die Methode für größere Verjüngungsschritte (1:10, 1:15) 3-4 mal angewendet werden, das Fraktionale Schaufeln nur 2 mal.

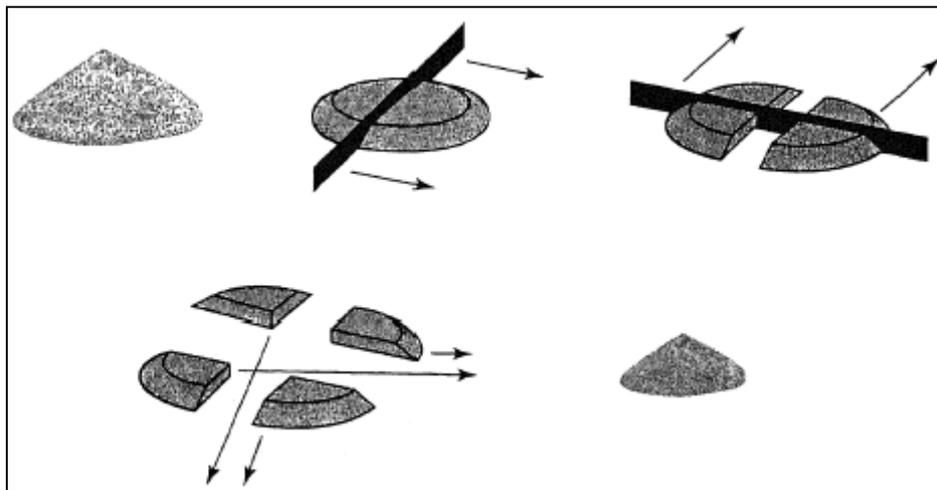


Abbildung 8.15: Viertelteilung – Vorgehensweise bei einem Verjüngungsschritt, Quelle [Gerlach]



Abbildung 8.16: Viertelteilung beim Versuch Thöni

Im Labormaßstab werden verschiedene Verjüngungsmethoden mit synthetischen Proben, bei denen die Gehalte bekannt sind, getestet. Dabei können, nach mehrmaliger Wiederholung, Abweichungen vom wahren Wert festgestellt werden.

Da der wahre Wert des Materials bei Thöni nicht bekannt ist, kann als Qualitätsindikator bei der Verjüngung nur die Streuung der Analyseergebnisse herangezogen werden. Da jeweils abwechselnd eine von 50 Proben bei Thöni mit der Viertelteilungsmethode und eine mit fraktionalen Schaufeln auf Laborprobengröße verjüngt wurde und verschiedene Probenverjünger sich abwechselten, darf angenommen werden, dass dieses Ergebnis keine wesentlichen anderen systematischen Fehlerbeiträge enthält. Der einzige zu nennende ist das Ziehen einer ungeraden Anzahl an Proben an zwei Tagen und somit eine unterschiedliche Anzahl von mit Viertelteilung bzw. fraktionalem Schaufeln gewonnenen Laborproben. Die 4 Kampagnentage sind also unterschiedlich stark gewichtet worden.

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.

	Chlor	Kupfer	Cadmium	HW oberer	HW unterer	Glühverlust
	mg/kg TS			kJ/kg TS	kJ/kg OS	Massen %
Thöni gesamt						
Standardabweichung	1.115	1.284	1,25	1.039	829	4%
Mittelwert	6.211	575	1,07	11.306	8.516	45%
rel. Standardabweichung	18%	223%	117%	9%	10%	8%
Fraktionales Schaufeln						
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%
Viertelteilung						
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%

Abbildung 8.17: Thöni - Streuungen der Analysenwerte um den Kampagnenmittelwert

Für alle betrachteten Parameter zeigt sich für das Fraktionale Schaufeln eine geringere absolute und relative Standardabweichung im Vergleich zur Viertelteilungsmethode (Abbildung 8.17). Insbesondere beim Vergleich zwischen oberem und unterem Heizwert zeigt sich, dass auch der Wassergehalt in den Proben die mit Fraktionalem Schaufeln verjüngt wurden weniger inhomogen verteilt ist als in denen, die mit der Viertelteilung verjüngt wurden.

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

Es wurden daher die 2 noch ausständigen Charakterisierungen (Thöni, ZEMKA) ebenfalls mit Fraktioniertem Schaufeln verjüngt.

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

8.5 Detaillierte Analyse Thöni

Im September wurde im Zuge der Grundcharakterisierung bei Thöni, Kufstein auch eine detaillierte Analyse durchgeführt. Das Material, ca. 100 m³, wurde aus 3 Anlieferungen im Laufe der vorhergegangenen 2 Wochen zusammengestellt. Diese wurden zerkleinert, Feentfrachtet, bei 50 mm abgesiebt und in den Trocknungstunnel eingebracht. Im Zuge der Versuchswoche wurde dann das Material in 4 Tagen mit einem Trommelsieb (18mm) abgesiebt. Vom Siebabwurf wurden 30-40 Einzelproben pro Tag gezogen, um die 2 Wochen repräsentieren zu können. Für den Vergleich von Viertelteilung und Fraktionalem Schaufeln war es nötig, keine unabhängigen Proben, mit ev. unterschiedlichen Gehalten zu haben, sondern abhängige, möglichst gleiche. Die Proben für die detaillierte Analyse waren somit ebenfalls voneinander abhängige Proben, nur die Sammlung / Mischung von Einzelproben (10 l) aus der Teilprobe (3-4 m³) das Volumen war 4 mal höher. Auch Rasemann legt dar, dass die Bildung von Sammel-/ Mischproben mit anschließender Analyse die gleiche Genauigkeit bringt und das selbe Vertrauen in das Ergebnis erlaubt, wie die Analyse der Einzelproben mit anschließender Mittelwertbildung, solange dabei ausreichend viele Einzelproben gemischt werden¹⁷. Zur Plausibilitätsprüfung schlägt er dennoch vor mehrere Aufschlüsse und Analysen durchzuführen. Für die Verjüngung wurde das Fraktionale Schaufeln eingesetzt.

¹⁷ vgl.: Rasemann, 2000, S. 1.3 ff

Thöni	Beschreibung	Anmerkungen
Fraktion	18-50mm Gewerbe-, Siedlungsabfälle	Zerkleinerung, Fe-Abscheider, Trocknung und teilw. Rotte
Produktionsmenge	1x200 m ³ bei 50 mm abgesiebt, ergab ca. 100 m ³ Fraktion <50 mm	Mischprobe über 2 Wochen aus 3 Anlieferungen, auf Trocknung gelegt
Tagesmenge	ca. 50 m ³ bei 50 mm abgesiebt	
Absiebung	Trommelsieb 18mm	Verhältnis Fein : Grob ca. 40 : 60
Verjüngung 1	tägl. auf 3-4 m ³ vom Abwurf, 30-40 Einzelproben á ca. 100 l pro Tag	Bildung einer Teilprobe
Verjüngung 2	3 Sammel-/ Mischproben á 800l aus 80-100 Einzelproben á 8-10l vom Haufen (entnommen wie Stichproben der ÖNORM S2123)	Bildung von abhängigen Teilproben
Aufbereitung 1	Doppelwellenzerkleinerer <30 mm	
Verjüngung 3	Fraktionales Schaufeln	
Laborprobe	20 l	

Abbildung 8.18: Probenahmeschema Thöni

Parameter	Probe 1 mg/kg TS	Probe 2 mg/kg TS	Probe 3 mg/kg TS	Mittelwert
As	15	6	9	
+/-	2	0,6	1	
Pb	123,5	126	267	
+/-	21	1	128	
Cd	6,0	4,2	2,2	4,1
+/-	1,7	0,4	0,95	
Cr	91	101	64	
+/-	22	25	28	
Hg	0,30	0,30	0,35	
+/-	0,00	0,02	0,08	
V	8,5	9,1	6,8	
+/-	0,5	0,7	1,1	
Tl	<1	<1	<1	
Sb	8	11	21	
+/-	5	3	5	
Ni	56	83	68	
+/-	16	1	23	
Cu	2105	462	1607	1391
+/-	2865	188	1310	
Co	11	9	5	
+/-	6	3	1	
Sn	15	17	12	
+/-	4	2	5	
Mn	135	179	220	
+/-	18	16	10	
Zn	410	511	615	
+/-	42	30	16	
Al oxid.	6521	3104	2165	
+/-	500	740	316	
Al met	125	3190	2055	
+/-	465	70	1094	
Be	0,4	0,2	0,2	
+/-	0,3	0,1	0,1	
HW o TS	11174	12251	12281	11902
+/-	432	289	266	
HW u OS	8194	8988	8949	
+/-	68	185	215	
F	170	90	90	
+/-	120	9	53	
S	1500	2000	1530	
+/-	400	400	200	
Cl	4500	6620	4200	5107
+/-	1430	1320	1050	
WG	16,4%	16,65%	17,1%	
TS	83,6%	83,35%	82,9%	
Störstoffe %	27,2	26,7	30,6	
GV	47,4%	51,4%	46,5%	48,4%
+/-	1,0%	0,8%	1,0%	
TOC	36,2%	35,5%	36,2%	
+/-	0,1%	0,1%	1,8%	
PCB	0,041	0,015	0,035	

Abbildung 8.19: Analysenwerte Thöni, die Probenahme und Probenaufbereitung kann Abbildung 8.9 entnommen werden

statistischer Parameter	Siedlungsabfall vorzerkleinert 18-50mm	Probenverjüngung
	Schritt 1	Schritt 2
Vorgaben bzw. Annahmen:		
durchschnittliches Größtkorn (95-Perzentil) in mm	50	50
durchschnittliche Schüttdichte in kg/m ³	300	
Korrekturfaktor für Korngrößenverteilung	0,5	
gewählte Menge Sammelprobe in Liter	12000	800
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Chlor	0,97%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Kupfer	0,130%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Cadmium	0,133%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) GV	48%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) HW	29,8%	
statistischer Parameter	Zerkleinerung Doppelwellenzerkleierer	Probenaufbereitung Schneidmühle
	Schritt 3	Schritt 4
Vorgaben bzw. Annahmen:		
durchschnittliches Größtkorn (95-Perzentil) in mm	30	1
durchschnittliche Schüttdichte in kg/m ³	300	150
Korrekturfaktor für Korngrößenverteilung	0,25	0,25
gewählte Menge Sammelprobe in Liter	20	hängt von der Analyse ab
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Chlor	0,97%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Kupfer	0,130%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Cadmium	0,133%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) GV	48%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) HW	29,8%	

Abbildung 8.20: Vorgaben und Annahmen für die Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahme für die detaillierte Analyse bei der MBA Kufstein, Thöni September 2003

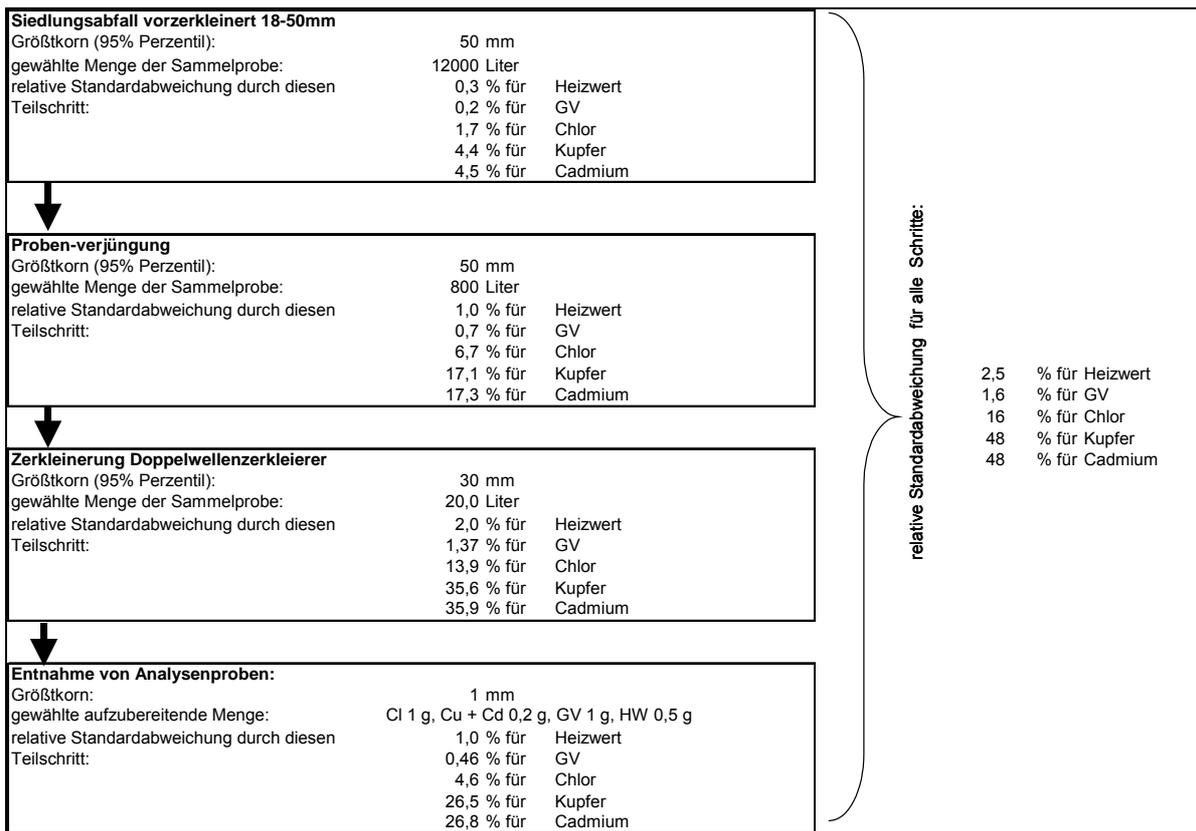


Abbildung 8.21: Abschätzung des Fundamentalfehlers für die Probenahme und Probenaufbereitung der Fraktion 18 bis 50 mm für die detaillierte Analyse bei der MBA Kufstein (Thöni) unter der Berücksichtigung der Vorgaben und Annahmen gemäß Abbildung 8.20 zu entnehmen: Aufschlüsselung des als relative Standardabweichung ausgedrückten Fundamentalfehlers der Probenahme für die einzelnen Teilschritte und als gesamte relative Standardabweichung über alle Schritte.

Parameter	Mittelwert aus 3 Analysen	Fundamentalfehler der Probenahme geschätzt Thöni 2003 angegeben als Standardabweichung der Normalverteilung in [mg/kg TS]	Fundamentalfehler der Probenahme geschätzt Thöni 2003 angegeben als Standardabweichung der Normalverteilung in [%]
Oberer Heizwert	11.900 kJ/kg TS	300 kJ/kg TS	2,5
Glühverlust	48,4%	0,78%	1,6
Chlor	5.500 mg/kg TS	880	16
Cadmium	4 mg/kg TS	2,0	49
Kupfer	1.300 mg/kg TS	637	49

Abbildung 8.22: Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahme angegeben als Standardabweichung der Normalverteilung bzw. der relativen Standardabweichung für die Fraktion 18-50 mm der MBA Kufstein (Thöni), die Annahmen und Vorgaben können der Abbildung 8.20 entnommen werden.

Auch hier zeigt sich bei der Abschätzung des Fundamentalfehlers wieder die Abhängigkeit von der Konzentration.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Schätzwerte bei der Realisierung für Cl und Cd meist wenig (um den Faktor 0,8-1,1 bzw. 0,6-1,2), für bei Kupfer um das 1,9-2,6 fache abweichen (Tabelle 6.8, Abbildung 7.13, Abbildung 8.11). Für den Glühverlust und den Heizwert ist das Bild uneinheitlich (1,2-3,0 bzw. 1,5-3,1), allerdings bei ohnehin bereits wesentlich (10-20 mal) niedrigeren relativen Standardabweichungen.

Im Vergleich zu den anderen Probenahmen wurde mit nahe 100 Einzelproben allerdings bei dieser Probenahme bereits eine Einzelprobenanzahl erreicht, die für die Schwermetallbestimmung theoretisch nötig ist, deshalb sollte die erreichte, realisierte Unsicherheit im Ergebnis an den unteren Schätzgrenzen (Fundamentalfehler mal 1 für Cd und mal 2 für Cu) liegen.

Versucht man diese Abschätzung anhand der statistisch gesehenen zu geringen Anzahl an Realisierungen des Zufallsereignisses (6 Einzelbestimmungswerte) zu überprüfen, sieht man, dass die Realisierung der geschätzten Standardabweichung mit dem bisherigen Modell

für Cadmium um den Faktor 1,97, für Chlor mit 1670 mg/kg um den Faktor 1,9 und für Kupfer um den Faktor 3 höher lagen. Das Modell ist für eine Abschätzung geeignet, für eine genaue Angabe von Fehlergrenzen, z. B. im Streitfall, bietet es zusätzliche Informationen, kann die komplexe Wirklichkeit aber nur vereinfacht abbilden. Die Anzahl der Realisierungen ist für eine statistische Auswertung aber eher gering.

9 MA 48, Rinterzelt

9.1 Verfahrensbeschreibung Rinterzelt

Die Splittinganlage Rinterzelt bereitet im Jahr bis zu 180.000t Siedlungs-, Gewerbe- und Sperrabfälle auf. Dabei wird das Material in einen Mülltiefbunker abgekippt. Von dort mit einem Greifer auf ein Förderband gelegt und auf eine Rotorschere aufgegeben. Es folgt eine Fe- und eine NFe-Abscheidung. Mit Hilfe von Siebtrommeln wird eine Fraktion <50 mm (ca. 45 %) eine Fraktion 50-250 mm (ca. 50%) und eine Fraktion >250 mm (ca. 5 %) gewonnen, letztere wird nochmals in den Bunker aufgegeben. Die Anlage ist redundant ausgeführt.

9.2 Probenahme und Probenaufbereitung

Die Probenahme fand während der Betriebszeiten (ca. 8-16:30 Uhr) am 18., 20., 23. und am 24. Juni 2003 bis ca. 13 Uhr statt. Der Sa. 21.6. wurde nicht beprobt, da dieses Material der Abschätzung nach zum Großteil für den Einfahrzeitraum des Verbrennungsversuchs¹⁸ genützt werden sollte und somit nicht in den Bilanzzeitraum fällt. Do 19.6. und So. 22.6. fand keine Produktion statt (Frohnleichnam, bzw. Sonntag). Für die detaillierte Analyse der 50-250mm Fraktion der Splittinganlage im Rinterzelt wurden im Zuge der Produktion von ca. 300t heizwertreicher Fraktion 3 unabhängige Sammel-/ Mischproben gewonnen. Alle 20 min sollte Einzelprobe mit ca. 200(-400)l gezogen werden. Diese wurden mit einem Lader unter dem Auswurf (6 m Höhe) genommen. Dabei geht nur ein geringer Anteil (fein oder flächig) verloren.



Abbildung 9.1: Probenahme vom Abwurf der Splittinganlageanlage Rinterzelt

¹⁸ Der Verbrennungsversuch wird in Kapitel 11 zusammengefasst dargestellt. Detailliert wird er von Angerer et al.(2003) dargelegt.

Da diese Vorgehensweise zwar vom Betriebspersonal sehr unterstützt wurde, aber durch Verladung, Stillstände etc. behindert wurde, konnten die geplanten Mengen nicht erreicht werden (8 statt 12m³).



Abbildung 9.2: Verladung des produzierten Materials

Die Einzelproben wurden danach zu Sammel-/ Mischproben aufgehäuft. Dabei kam es auf Grund des heißen, mitunter windigen, Wetters zur teilweisen Trocknung des Probematerials.



Abbildung 9.3: Sammel-/ Mischproben 1 (rechts), 2 (links) und 3 (hinten)

Die Sammel-/ Mischproben 1 bis 3 wurden für den Transport und die Aufgabe in 70l Kübel umgeschaufelt. Dabei wurden auch Störstoffe, in erster Linie große Metallstücke, aussortiert,

danach wurden die Sammel-/ Mischproben mit dem Doppelwellenzerkleinerer aufbereitet und verjüngt.



Abbildung 9.4: Störstoffe der Sammel-/ Mischprobe 2

Die Verjüngung geschah durch Auffangen von Material aus dem Abwurf des Doppelwellenzerkleinerers mit einer in den Auffangbehälter eingesetzten Kunststoffkiste. Dieser Teil wurde in Big Bags, die den Proben 1-3 zugeordnet waren, zwischengelagert.



Abbildung 9.5: Probenaufbereitung und Zwischenlagerung

Nach Abschluss der Probenahme und dem 1. Aufbereitungsschritt wurde der Inhalt dieser Big Bags (je Sammel-/ Mischprobe 0,85 m³) ein 2. Mal mit dem DWZ aufbereitet und durchmischelt. Durch wiederholte Viertelteilung wurden die Laborproben á 30 l gewonnen, in dichte PE Kübel verpackt und ins Labor transportiert.



Abbildung 9.6: Viertelteilung auf gekehrtem, trockenem Betonboden

Rinterzelt	Beschreibung	Anmerkungen
Fraktion	50-250mm,	Fe + NFe-Abscheider,
Betrachtete Produktionsmenge	ca. 700t; Tagesproduktion 100-200 t	Dichte ca. 200-300 kg/m ³
Probenahme	Vom Abwurf der Splittinganlage in 20 min Abständen eine Einzelprobe á 200-400 l mittel mittels Radlader	Über 4 Produktionstage wurden 28-30 Einzelproben (200 - 400 l) pro Sammel-/ Mischprobe gezogen
Probenbezeichnung	Sammel-/ Mischprobe 1; 2; 3	
Sammel-/ Mischprobenbildung	1. Einzelprobe → Sammel-/ Mischprobe 1 2. Einzelprobe → Sammel-/ Mischprobe 2 3. Einzelprobe → Sammel-/ Mischprobe 3 4. Einzelprobe → Sammel-/ Mischprobe 1 usw.	
Verjüngung	auf 8m ³ je Sammel-/ Mischprobe	
Aufbereitung 1	DWZ, Endkorngröße <40 mm	Volumenverringierung
Verjüngung	Auf 850 l je Sammel-/ Mischprobe	Aus dem Abwurf des DWZ wurden ca. 30 Einzelproben zw. 20 u. 40 l entnommen.
Aufbereitung 2	DWZ, Endkorngröße <30 mm	
Verjüngung	wiederholte Viertelteilung	
Laborprobe	3x30 l	

Abbildung 9.7: Probenahmeschema für die Probenahme bei der Splittinganlage Rinterzelt (MA 48) im Juni 2003

9.3 Detaillierte Analyse Rinterzelt

Parameter	Probe 1 mg/kg TS	Probe 2 mg/kg TS	Probe 3 mg/kg TS	Mittelwert
As	15	16,10	15,20	
+/-	2	0,20	0,20	
Pb	260	70,0	61,0	
+/-	5	15,00	4,00	
Cd	9	2,10	2,70	4,6
+/-	3	0,60	0,20	
Cr	69	123	122	
+/-	5	40	20	
Hg	<0,25	<0,25	<0,25	
V	7	6,00	12,00	
+/-	2	0,90	1,00	
Tl	1,2	0,90	0,70	
+/-	0,2	0,50	0,40	
Sb	58	35,00	27,00	
+/-	7	6,00	5,00	
Ni	4	2,7	2,8	
+/-	1	0,40	0,70	
Cu	915	1820	1080	1272
+/-	58	70	55	
Co	7	1,10	1,50	
+/-	2	0,10	0,40	
Sn	15,4	6,00	6,30	
+/-	0,6	2,00	0,20	
Mn	250	150	265	
+/-	10	25,00	45,00	
Zn	280	1130	320	
+/-	20	220	50	
Al	31820	27120	30660	
+/-	4800	2950	390	
Al oxid.	27000	22600	1460	
+/-	4800	2950	390	
Al met	4820	4520	29200	
Be	0,22	0,17	0,19	
+/-	0,02	0,03	0,03	
HW o TS kJ/kg	19343	20170	19501	19671
HW u OS kJ/kg	13416	14372	13345	
F	71	25	61	
S	1594	1678	1870	
Cl	11841	8583	9817	10080
GV %	77,4	79,21	78,76	78,44
PCB	0,046	0,046	0,041	
WG %	21,6	19,9	22,55	
Störstoffe %	3,7	1,65	2,75	

Abbildung 9.8: Analysenwerte der Fraktion 50 mm – 250 mm der Splittinganlage Rinterzelt, (MA 48) Juni 2003. Die Probenahme und Aufbereitung ist in Abbildung 9.7 dargestellt.

statistischer Parameter	Siedlungsabfall vorzerkleinert 50-250mm	Zerkleinerung Doppelwellenzerkleierer
	Schritt 1	Schritt 2
Vorgaben bzw. Annahmen:		
durchschnittliches Größtkorn (95-Perzentil) in mm	250	40
durchschnittliche Schüttdichte in kg/m ³	250	250
Korrekturfaktor für Korngrößenverteilung	0,25	0,25
gewählte Menge Sammelprobe in Liter	8000	1000
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Chlor	1,59%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Kupfer	0,15%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Cadmium	0,17%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) GV	78%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) HW	49%	
statistischer Parameter	Zerkleinerung Doppelwellenzerkleierer	Probenaufb. Schneidmühle
	Schritt 3	Schritt 4
Vorgaben bzw. Annahmen:		
durchschnittliches Größtkorn (95-Perzentil) in mm	30	0,5
durchschnittliche Schüttdichte in kg/m ³	300	150
Korrekturfaktor für Korngrößenverteilung	0,25	0,25
gewählte Menge Sammelprobe in Liter	30	hängt von der Analyse ab
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Chlor	1,59%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Kupfer	0,15%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) Cadmium	0,17%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) GV	78%	
Anteil der Teilchen mit dem Analyten (abgeschätzt) HW	49%	

Abbildung 9.9: Vorgaben und Annahmen für die Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahme für die detaillierte Analyse bei der Splittinganlage Rinterzelt (MA 48), Juni 2003

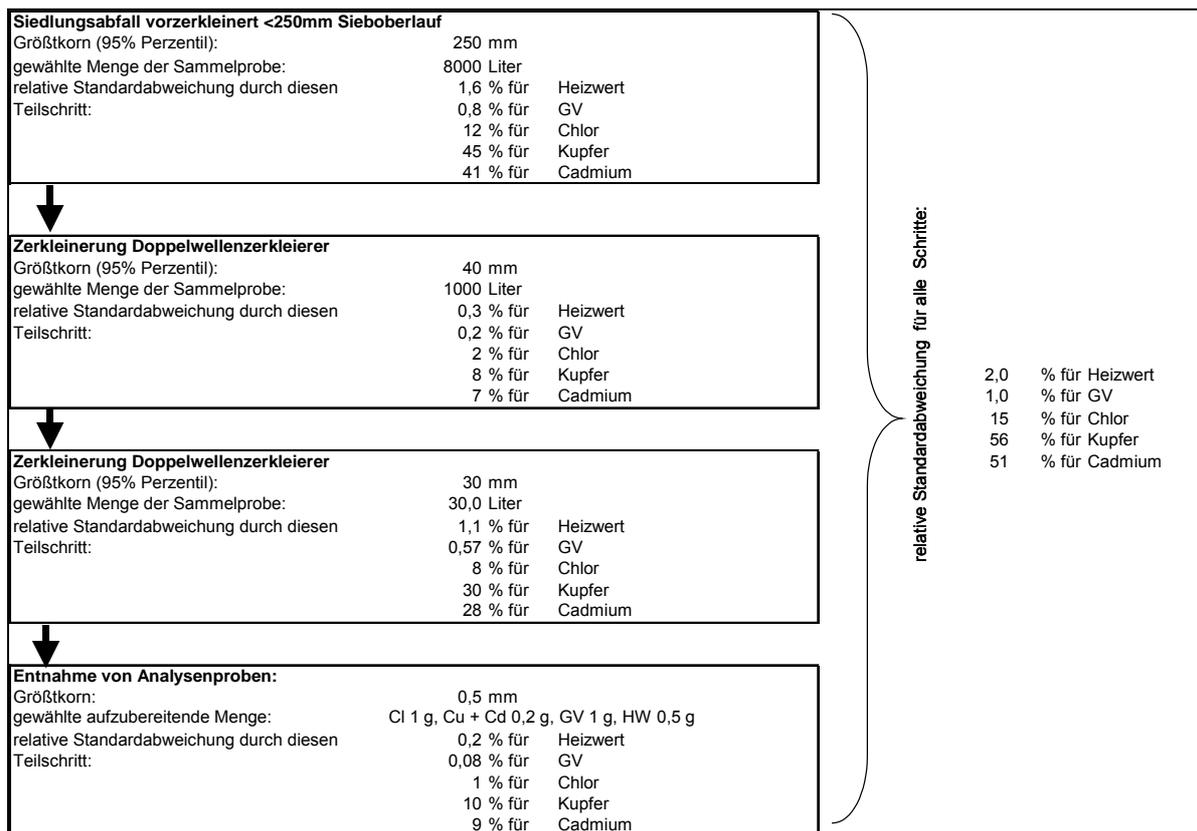


Abbildung 9.10: Abschätzung des Fundamentalfehlers für die Probenahme und Probenaufbereitung der Fraktion 50 bis 250 mm für die detaillierte Analyse bei der Splittinganlage Rinterzelt (MA 48) unter der Berücksichtigung der Vorgaben und Annahmen gemäß Abbildung 9.9. Aufschlüsselung des als relative Standardabweichung ausgedrückten Fundamentalfehlers der Probenahme für die einzelnen Teilschritte und als gesamte relative Standardabweichung über alle Schritte.

Parameter	Mittelwert aus 3 Analysen mg/kg TS	Fundamentalfehler der Probenahme geschätzt Rinterzelt 2003 angegeben als Standardabweichung der Normalverteilung in [mg/kg TS]	Fundamentalfehler der Probenahme geschätzt Rinterzelt 2003 angegeben als Standardabweichung der Normalverteilung in [%]
Oberer Heizwert	19.700 kJ/kg TS	400 kJ/kg TS	2,0
Glühverlust	48,4%	0,48%	1,0
Chlor	10.080	880	15
Cadmium	4,6	2,3	51
Kupfer	1.270	710	56

Abbildung 9.11: Abschätzung des Fundamentalfehlers der Probenahme angegeben als Standardabweichung der Normalverteilung bzw. der relativen Standardabweichung für die Fraktion 50-250 mm der Splittinganlage Rinterzelt (MA 48), die Annahmen und Vorgaben können der Abbildung 9.9 entnommen werden.

Der Vergleich mit den Daten aus dem Verbrennungsversuch findet in Kapitel 10 „Verbrennungsversuch Spittelau“ statt

10 Zusammenfassung der detaillierten Analysen

In Tabelle 10.1 sind die Mittelwerte aus den jeweils drei Analysen der heizwertreichen Fraktionen gezeigt, die Details zur Probenaufbereitung sind den jeweiligen Kapiteln zu entnehmen. Dabei sind vom Siebschnitt her Rinterzelt (50 – 250 mm) und Zemka (> 100 mm) ähnliche Materialien, Thöni (18 – 50 mm) ist deutlich feiner. Aus dem hohen Anteil an feinem Inertmaterial (vgl. Störstoffe) resultiert auch der geringere untere Heizwert, trotz des vergleichsweise geringeren Wassergehalts. Betrachtet man die Gehalte fällt der hohe Aluminium Gehalt beim Rinterzelt auf, was auf den städtischen Einzugsraum hinweisen könnte. Der Quecksilbergehalt beim Material Zemka überrascht. Der einzige Unterschied bei der Aufbereitung war die niedrige Außentemperatur.

Tabelle 10.1: Vergleich der detaillierten Analysen der drei heizwertreichen Fraktionen aus den Anlagen der Zemka, der Thöni und des Rinterzelts, die Probenaufbereitung ist den einzelnen Kapiteln zu entnehmen

detaillierte Analyse		Zemka	Thöni	Rinterzelt
Parameter	Einheit	Mittelwert	Mittelwert	Mittelwert
Al met	mg/kg TS	n.a.	1790	12847
Al oxid.	mg/kg TS	n.a.	3930	17020
Al total	mg/kg TS	8568	5720	29867
As	mg/kg TS	5	10	15
Be	mg/kg TS	<2,5	0,28	0,19
Cd	mg/kg TS	4,9	4,1	4,6
Cl	mg/kg TS	9617	5107	10080
Co	mg/kg TS	3,9	8,3	3,2
Cr	mg/kg TS	433	85	105
Cu	mg/kg TS	1779	1391	1272
F	mg/kg TS	90	117	52
Glühverlust	%	78,0	48,4	78,5
Hg	mg/kg TS	4,00	0,32	<0,25
o. Heizwert	kJ/kg TS	20926	11902	19671
u. Heizwert	kJ/kg OS	14353	8710	13711
Mn	mg/kg TS	188	178	222
Ni	mg/kg TS	28	69	3
Pb	mg/kg TS	77	172	130
PCB	mg/kg TS	0,035	0,030	0,044
S	mg/kg TS	1727	1677	1714
Sb	mg/kg TS	5	13	40
Sn	mg/kg TS	10	14	9
Störstoffe	%	5,2	28,2	2,7
Tl	mg/kg TS	0,21	<1	0,93
TOC	%	54,4	36,0	37,6
TS	%	77,4	83,3	78,7
V	mg/kg TS	6,3	8,1	8,3
WG	%	22,6	16,7	21,4
Zn	mg/kg TS	706	512	577

11 Verbrennungsversuch Spittelau

11.1 Fernwärme Wien, MVA Spittelau

Geplant waren für den Verbrennungsversuch 36 Std. Übergangszeit durch Zumischung von heizwertreicher Fraktion (HWF) aus der mechanischen Siedlungsabfallaufbereitung, namentlich der Splittinganlage Rinterzelt, zum Regelbrennstoff Siedlungsabfall und 48 Std. Betrieb mit HWF als Brennstoff. Da sich die Beimischung von Siedlungsabfall zu HWF als diffizil (Heizwertschwankungen) darstellte, wurde nur eine Verbrennung von 100% HWF am 25. und 26. Juni 2003 durchgeführt. Von der Fernwärme wurde über den Verbrennungsversuch ein detaillierter Bericht vorgelegt, dem die hier zusammengefassten, anlagenbezogenen Daten entnommen sind¹⁹. Die Stoffströme für den Versuch stellten sich wie folgt dar:

Stoffstrom	Menge [t]	Output-Ströme in Bezug auf 1 t Abfallinput
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	-- ¹⁾
1) Anmerkung: Bei der Verbrennung von kommunalem Hausmüll beträgt der Filterkuchen in Bezug auf 1 t verbranntem Abfall < 1 kg		

Abbildung 11.1: Massenbilanz von 25.06.2003, 11:00h bis 26.06.2003, 16:00h (29 Std.), Quelle: Angerer et al. (2003)

Beachtenswert ist der auf ca. 35% verringerte Durchsatz. Der Schlackenanteil war ebenfalls geringer, der Ascheanfall war etwa gleich wie bei Siedlungsabfall und Fe-Schrott war aufgrund der vorgeschalteten Aufbereitung kaum noch enthalten. Die Rohgasmessungen zeigten eine Einhaltung der Emissionsgrenzwerte nach LKG-Kesselanlagen 1989 sowie der

¹⁹ vgl.: Angerer et al., 2003

Abfallverbrennungssammelverordnung (AVV) 2002 für Hg und Cd bereits im Rohgas. Bei Al und Pb fehlen entsprechende Einzelwerte für den Vergleich.

Parameter	Mittelwert Verbrennungsversuch mg/Nm ³	Grenzwert LRG-K MVA>750kg/h mg/Nm ³	Grenzwert AVV 2002 für Verbrennungsanlagen mg/Nm ³
Hg	0,0164	0,1	0,05
Pb	0,054	∑ Pb, Zn, Cr = 4	∑ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, I, V, Sn =0,5
Al	0,0062	-	-
Cd	0,0022	0,1	∑ Cd, Tl = 0,05

Abbildung 11.2: Rohgasfrachten – Mittelwerte über den gesamten Versuchszeitraum

Für die Verbrennung von reiner heizwertreicher Fraktion dürften andere Transferkoeffizienten als für den langjährigen Betrieb mit Siedlungsabfall gelten²⁰, wie Tabelle 9.3 zeigt:

Forschungsvorhaben	Stoffstrom	Durchschnittlicher Transferkoeffizient		
		Pb	Al	Cd
Verbrennungsversuch mit heizwertreichen Fraktionen	Abfall (Input)	100	100	100
	Schlacke	44,6	88	22
	Asche	55,2	12	78
Langjährige Stoffflussanalyse	Abfall (Input)	100	100	100
	Schlacke	72	89	9
	Asche	28	11	90

Abbildung 11.3: Vergleich der Transferkoeffizienten aus langjähriger Stoffflussanalyse und Verbrennungsversuch, Quelle: Rail et al. (2003)

²⁰ vgl.: Rail, Angerer, Prochaska, 2003, S. 321 ff.

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

11.2 Vergleich der Stoffgehalte aus der Massenbilanz des Verbrennungsversuchs und der Probenahme Rinterzelt

Weiters wurde ein Vergleich mit der Probenahme während der Herstellung der heizwertreichen Fraktion im Rinterzelt angestellt. Für den Versuchszeitraum ergaben sich aus der Bilanzierung folgende Gehalte im Input:

Parameter	Mittelwert Gehalt aus Massenbilanz des Verbrennungsversuchs 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

Abbildung 11.4: Vergleich der Stoffgehalte aus der Massenbilanz des Verbrennungsversuchs in der MVA Spittelau und der Probenahme im Rinterzelt

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 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 Heizwert der Proben höher als der tatsächliche liegen. Somit fällt der Heizwert in die Mitte der Bandbreite.

12 Schlussfolgerungen, Vorschlag und Ausblick

Im Rahmen der gegenständlichen Studie wurden systematische Untersuchungen zur Probenahme von heizwertreichen Fraktionen, insbesondere denen, die aus Siedlungsabfällen durch mechanische Aufbereitung oder im Zuge der mechanisch-biologischen Aufbereitung gewonnen werden, durchgeführt mit dem Ziel eine praktikable Methodik für die Probenahme zu entwickeln und wie bei einer Grundcharakterisierung Standardabweichungen für die Probenahme angeben zu können. Damit soll für die nachfolgenden Untersuchungen die Festlegung eines gewünschten Vertrauensintervalls bei der Probenahmeplanung möglich werden. Die Ergebnisse zeigen ermutigende Übereinstimmung von Modell und Untersuchungen bei vorzerkleinerten Abfällen. Für nicht vorzerkleinerte werden aber auch die Grenzen der Modellierung der Probenahme deutlich. Grundlage für die Darstellungen sind die der CEN TC 292 TR 1-5 bzw. der prEN 14899 entnommenen Formeln (vgl. Kap. 3.2).

12.1 Schlussfolgerungen

Für die Probenahme von heizwertreichen Fraktionen werden 3 Arten von Fraktionen unterschieden: bis 30mm (Zementwerke), bis 80mm (Lenzing, ofenfertig) und unzerkleinert ca. 250mm (in Deutschland oder Österreich in MVAs, oder weitere Aufbereitung). Vor allem bei letzterer ist für Metallteile von einer kleineren Korngröße (ca 100mm) auszugehen. Für Chlor sind auch 250mm PVC-Körper, wenn auch als Hohlkörper, zu erwarten.

Da das Modell zur Berechnung von Probenmassen und zu erwartenden Fundamentalfehlern der Probenahme keine Aussagen über die Beurteilungsmenge mit einbezieht, sind diese per Konvention zu treffen, in der CEN TC 343 WG 2 werden für SRF Mengen von 10 t bis 1.500 t diskutiert (Sept. 2004). Ein Verhältnis zwischen Beurteilungsmenge und Sammel-/Mischprobe von 20 : 1 bis 50 : 1 wurde in den Versuchen realisiert. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass die Beurteilungsmenge, die im Zeitraum der Probenahme produzierte Menge ist, die tatsächlich die Chance hatte in der Probe zu landen. Für die Auswahl der Probenahmezeiten ist ein Vorgehen in Anlehnung an die S 2123-3, Anhang C in Betracht zu ziehen. Aus Sicht der Praxis und der Arbeitssicherheit wird jedoch bei bestehenden Anlagen in den wenigsten Fällen eine kontinuierliche Probenahme vom Band oder Abwurf möglich sein. Prinzipiell wäre eine automatisierte Probenahme wünschenswert, diese ist aber nur dort im Nachhinein möglich, wo dies zu Kosteneinsparungen führt. Die meisten MBA-Anlagen sollten daher mit gelegentlichen Probenahmen für Schwermetalle das Auslangen finden. Häufig bestimmt werden v. a. Parameter mit Relevanz für den Betrieb nachgeschalteter thermischer Anlagen wie Heizwert, Chlorgehalt, Störstoffen und Anteil an stückigen Metallen oder bei biologischen Verfahren der Atmungsaktivität oder der Gasspendensumme. Diese Parameter (GV, HW, vermutlich auch AT4 u. GS21) brauchen aber wesentlich geringere Probenahmemengen, da die gesuchte Eigenschaft in jedem Teilchen, wenn auch unterschiedlich stark, ausgeprägt ist. Daher auch die geringen relativen Standardabweichungen für Glühverlust und Heizwert in den Untersuchungen.

D95 mm	Sammel-/ Mischprobe (min.) kg	Sammel-/ Mischprobe (min.) Liter								
		Schüttdichte (kg/m ³)								
		50	60	75	80	90	100	150	200	250
10	0,1	3	2	2	2	1	1	1	1	1
20	1,0	21	17	14	13	11	10	7	5	4
30	3,5	69	58	46	43	38	35	23	17	14
40	8,2	164	137	109	103	91	82	55	41	33
50	16,0	321	267	214	200	178	160	107	80	64
75	54,1	1.082	902	722	676	601	541	361	271	216
100	128	2.566	2.138	1.710	1.604	1.425	1.283	855	641	513
150	433	8.659	7.216	5.773	5.412	4.811	4.330	2.886	2.165	1.732
200	1026	20.525	17.104	13.683	12.828	11.403	10.263	6.842	5.131	4.105
250	2004	40.088	33.407	26.725	25.055	22.271	20.044	13.363	10.022	8.018
300	3464	69.272	57.727	46.181	43.295	38.485	34.636	23.091	17.318	13.854

Für die Untersuchungen wurde, da die Partikeldichte unbekannt ist, mit der Schüttdichte gerechnet, dies ist mathematisch wie die Berechnung mit einem Formfaktor zu sehen (Formfaktor für Schüttdichte 200kg/m² ist 0,2), g wurde zur besseren Vergleichbarkeit auch 0,25 gesetzt, p=0,02, CV=0,1.

Abbildung 12.1: Abschätzung von Probemengen I, nach CEN TC 292 bzw. prEN 14899

Das TC 343 geht einen etwas anderen Weg, um die Probenahmemengen bzw. die Sammel-/ Mischproben zu beschränken. Sie hebt den Parameter p an und weist den einzelnen Teilchen durch einen Formfaktor f ein geringeres Volumen zu.

D _{95,I} mm	Minimum sample size kg	Minimum sample size litres								
		Bulk density kg/m ³								
		50	60	75	80	90	100	150	200	250
10	0.01	0.12	0.10	0.08	0.07	0.07	0.06	0.04	0.03	0.02
20	0.05	0.94	0.79	0.63	0.59	0.52	0.47	0.31	0.24	0.19
30	0.16	3.18	2.65	2.12	1.99	1.77	1.59	1.06	0.80	0.64
40	0.38	7.54	6.28	5.03	4.71	4.19	3.77	2.51	1.88	1.51
50	0.74	14.7	12.3	9.82	9.20	8.18	7.36	4.91	3.68	2.95
75	2.5	49.7	41.4	33.1	31.1	27.6	24.9	16.6	12.4	9.94
100	5.9	118	98.2	78.5	73.6	65.4	58.9	39.3	29.4	23.6
150	19.9	398	331	265	249	221	199	133	99.4	79.5
200	47.1	942	785	628	589	524	471	314	236	189
250	92.0	1841	1534	1227	1150	1023	920	614	460	368
300	159	3181	2651	2121	1988	1767	1590	1060	795	636

^a Table D.3 can be used when determining the minimum sample size for fluff-type solid recovered fuels with a density (particle density) of 1,000 kg/m³, a form factor f of 0.05, a distribution factor g of 0.25, a factor p of 0.1 and a coefficient of variation CV of 0.1. If the properties of the material deviate markedly from the values used in this table, the minimum sample size shall be calculated.

Abbildung 12.2: Abschätzung von Probemengen II, Quelle: CEN TC 343 TR3

Die Auswirkung beider Maßnahmen (Erhöhung von p, Einführung des Formfaktors), also die dadurch bedingte Verringerung der Probenvolumina) erscheint mit Sicht auf die gewünschte probabilistische Probenahme und anschließende Analyse von Schwermetallen als zu generös. Um das geforderte Vertrauen (Variationskoeffizient von 0,1 pro Schritt) zu erreichen und unter den Annahmen, die über Schwermetall oder chlorhaltige Teilchen getroffen werden konnten, ist für p ein niedrigerer Wert, abgeleitet aus den Gehalten zw. 0,02 und 0,001 zu fordern.

Parameter	geschätzter p-Wert min	geschätzter p-Wert max	geschätzter Gehalt in den Teilchen
Chlor	0,010	0,0214	56%
Cadmium	0,0004	0,0013	0,3%
Kupfer	0,0013	0,0025	100%
Glühverlust	0,55	0,80	100%
Heizwert	0,30	0,525	40.000 kJ/kg

Abbildung 12.3: Abschätzung der p-Werte

Für die p-Werte (Abbildung 12.3, vgl. Kap. 3.2.2) wurde der Anteil an Teilchen, die den Analyten enthalten, abgeschätzt. Für die Abschätzung wurden die minimal und maximal in den Voruntersuchungen erreichten Gehalte durch die angenommenen Konzentrationen im Teilchen dividiert.

Wird diese Forderung der Autoren nach der Verwendung von kleineren p-Werten bei der Probenahmeplanung erfüllt, dann bewegen sich die Sammel-/ Mischprobenmassen, die durch die beiden Anwendungen des Modells (prEN 14899 und CEN TC 343 WG3) erhalten werden, wieder in ähnlichen Größenordnungen.

12.2 Vorschlag für die Probenahme von heizwertreicher Fraktion

Für unzerkleinertes Material (250mm) liegen die empfohlenen Probenmengen bei 2.400kg oder 12m³, für 80mm bei 100kg oder 500l und bei 30mm bei 10kg oder 50l (Metall entfrachtet) 50kg oder 250l (nicht Metall entfrachtet; vgl. Abbildung 12.5). Dabei sind jeweils Metallteile von der halben Korngröße der Kunststoffteile berücksichtigt, was dem Zerkleinerungsverhalten bei scherender Beanspruchung entspricht. Für die <30mm HWF ist dabei berücksichtigt, dass die Anzahl der Einzelproben in der Sammel-/ Mischprobe nicht zu niedrig wird, da eine Einzelprobe im Bereich von 0,7 l leicht zu 2 l wird. Diese Abschätzung (Abbildung 12.4) unterscheidet sich quantitativ kaum von der Abschätzung über niedrigere Formfaktoren und niedrigere p Werte.

D95 mm	Sammel-/ Mischprobe (min.) kg	Sammel-/ Mischprobe (min.) Liter								
		Schüttdichte (kg/m ³)								
		50	60	75	80	90	100	150	200	250
10	0,1	3	2	2	2	2	1	1	1	1
20	1,2	23	19	15	15	13	12	8	6	5
30	3,9	78	65	52	49	44	39	26	20	16
40	9,3	186	155	124	116	103	93	62	46	37
50	18,1	363	302	242	227	202	181	121	91	73
75	61,2	1.225	1.021	816	765	680	612	408	306	245
100	145,2	2.903	2.419	1.935	1.814	1.613	1.452	968	726	581
150	489,9	9.798	8.165	6.532	6.124	5.443	4.899	3.266	2.449	1.960
200	1161,2	23.225	19.354	15.483	14.515	12.903	11.612	7.742	5.806	4.645
250	2268,0	45.360	37.800	30.240	28.350	25.200	22.680	15.120	11.340	9.072
300	3919,1	78.383	65.319	52.255	48.989	43.546	39.191	26.128	19.596	15.677

Für diese Tabelle wurde die in der TC 343 WG3 TR3 vorgeschlagene Formel dahingehend adaptiert, dass ein p von 0,002, entsprechend den Erkenntnissen aus diesem Projekt verwendet wurde, um Probenmassen für die Bestimmung von Schwermetallen zu erhalten. Die Teilchendichte wurde mit 1g/cm³ übernommen, der Formfaktor ist 0,05; g wurde wieder 0,25 gesetzt; p=0,002; CV=0,15 weil wenn über alle Schritte ein CV von 0,2 zugelassen wird, die Erfahrung zeigt, dass nur ein weiterer Aufbereitungsschritt (die Entnahme der Feldprobe) ähnlich hohe Beiträge zur Gesamtunsicherheit der Probenahme bringt (CV_{gesamt}=0,2; CV_{Teilschritt}=0,15). (vgl. Abbildungen "Abschätzung des Fundamentalfehlers durch die Probenahmeschritte").

Abbildung 12.4: Abschätzung von Probemengen III, lt. CEN TC 343 TR3 mit angepassten Parametern

Für die Fälle mit einem D_{95} von mehr als 30 mm ist in jedem Fall ein (oder mehrere) Zwischenschritt(e) bei der Probenaufbereitung nötig, der aus Zerkleinerung (auf ca. < 30 mm) und Verjüngung besteht. Die Mischung der aufbereiteten Probe kann durch Umschaukeln im Rahmen der Probenteilung erfolgen. Für die Probenteilung wird das Teilungsschaukeln (Fraktionale Schaukeln) empfohlen. Dabei ist, je nach Verjüngungsstufe, auf eine angepasste Schaufelgröße zu achten, damit eine möglichst hohe Anzahl an qualifizierten Stichproben (zweiter Aufbereitungsschritt) in jedes Verjüngungsprodukt eingeschaufelt wird.

Für die Laborprobe ist bei Schwermetallbestimmungen eine Größe von 20 l für die weitere Aufbereitung im Labor zu fordern. Für die anderen Untersuchungen (CI, $p=0,02$) kann, wie bei dichteren Fraktionen ($>400 \text{ kg/m}^3$), auch mit geringeren Volumina (5 l bzw. 10 l) das Auslangen gefunden werden. Die Aufbereitung kann über mehrere Schritte (z. B. 4 mm und 1 mm) erfolgen. Bei 1 mm ist derzeit in der Praxis die Grenze zu sehen. Neuere Schneidmühlen mit aktivem Lufttransport (Saugzuggebläse) sind in Österreich 7 Stück laut Herstellerankunft im Aug. 2003 im Einsatz gewesen, die auch eine Aufbereitung bis 0,25 mm möglich machen. Durch einen hohen Durchsatz an Luft und die Abscheidung einer geringen Menge an Feinstaub (Zyklonoberlauf, Papierfilter) könnten dabei aber flüchtige Bestandteile wie Quecksilber ungewollt abgesondert werden (vgl. Kap.7.3)

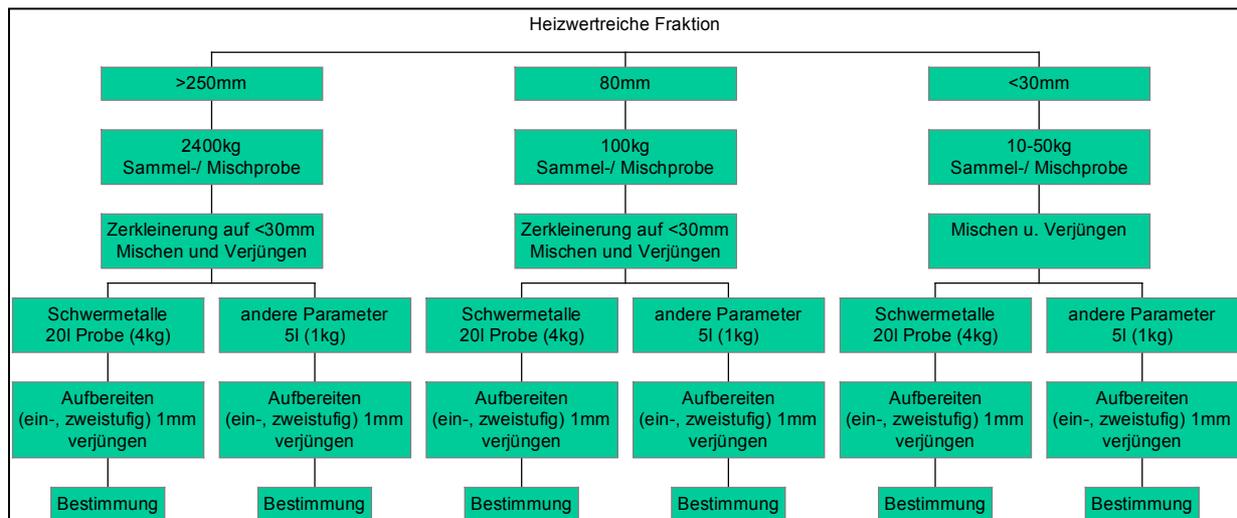


Abbildung 12.5 Vorschlag für ein Probenahmeschema für heizwertreiche Fraktionen

12.2.1 Abschätzung der nötigen Anzahl an Sammel-/ Mischproben

Mit Hilfe der Gleichung aus Kapitel 3.2.3 kann die Anzahl an zu nehmenden Sammel-/ Mischproben in der gleichen Art und Weise, vom Abfallstrom für den in der Voruntersuchung eine Standardabweichung der Sammel-/ Mischproben zueinander bestimmt wurde, abgeschätzt werden.

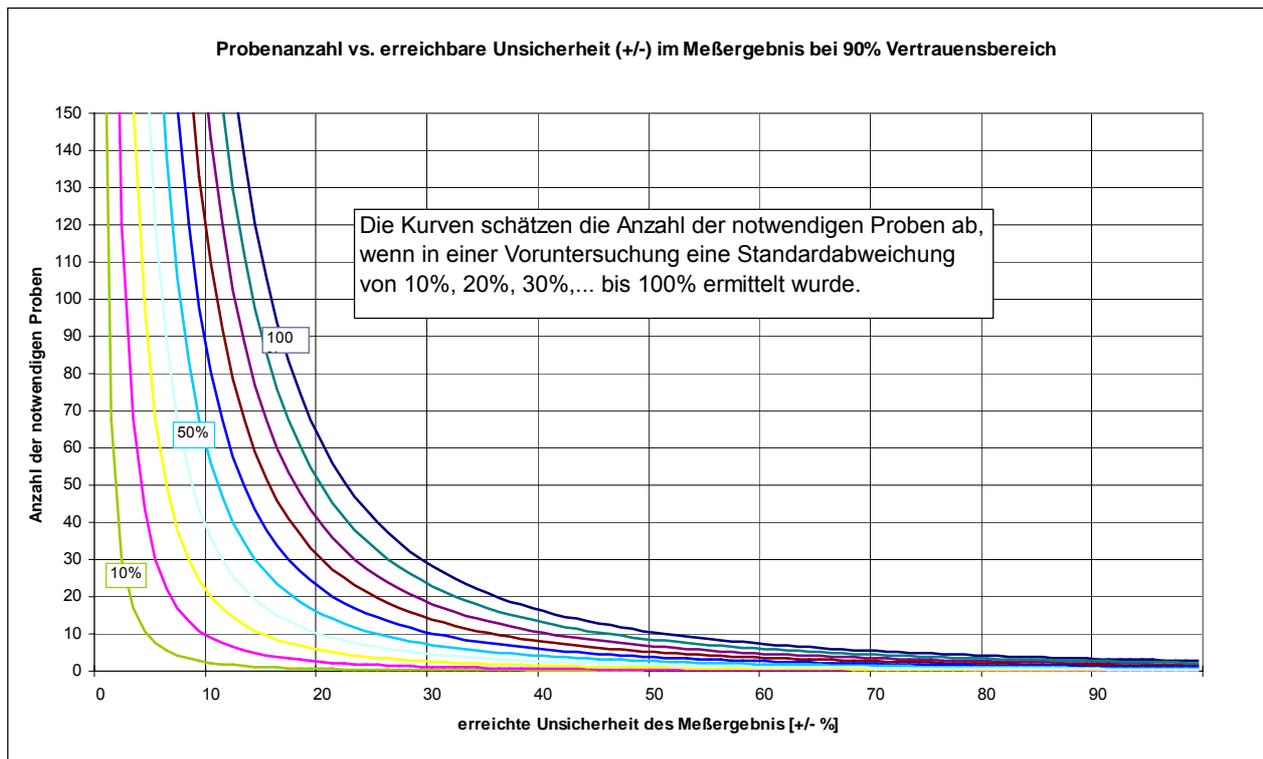


Abbildung 12.6: Abschätzung der Probenanzahl I , relativer Vertrauensintervall um den Bestimmungsmittelwert

Die umgesetzten Probenahmeschemata realisierten im besten Fall (Thöni, 18-50mm, Sammelprobe mit 800 l, Zemka Okt mit 12m³) für Schwermetalle (Cd, Cu) eine Standardabweichung von 50-60%, oder, bezogen auf den Konzentrationsbereich, von 1,3 bis 4 mg Cd / kg TS, 1.300-2890 mg Cu / kg TS. Bei einer geforderten Konfidenzintervall von +/-20% um den Mittelwert würde dies zu ca. 15-25 gleichartigen Untersuchungen führen (vgl. Abbildung 12.6 und Abbildung 12.7). Vorgeschlagen wird daher, einen größeren Konfidenzintervall von 30% oder 40% vorzusehen, um mit weniger Untersuchungen oder geringerem Probenahmeaufwand das Auslangen zu finden. Sinnvoll wäre auch eine Erstreckung der einzelnen betrachteten Beurteilungsmengen auf mehrere Betriebsjahre.

Weiters zu beachten ist Niveau des Bestimmungsmittelwerts, insbesondere bei Analysen in der Nähe der Bestimmungsgrenze einer verwendeten Analysenmethode, wie dies bei Schwermetallen der Fall sein kann. Auch dabei ist die Probenahme auf Basis des Wissens aus Voruntersuchungen anzupassen. Zielführend ist dabei die Abschätzung von

Absolutwerten für die realisierbare Standardabweichung von Probenahme und Analyse, anstatt nur relative Standardabweichungen zu betrachten. Z. B. könnte das Ziel für eine Untersuchung auf Schwermetallgehalte so formuliert werden, dass das Probenahme- und Analysekonzept für eine Serie von Untersuchungen auf einen Vertrauensintervall von Bestimmungsmittelwert $\pm 30\%$ geplant wird, wobei der Vertrauensintervall min. $\pm 1,0$ mg/kg Cd in der HWF betragen darf.

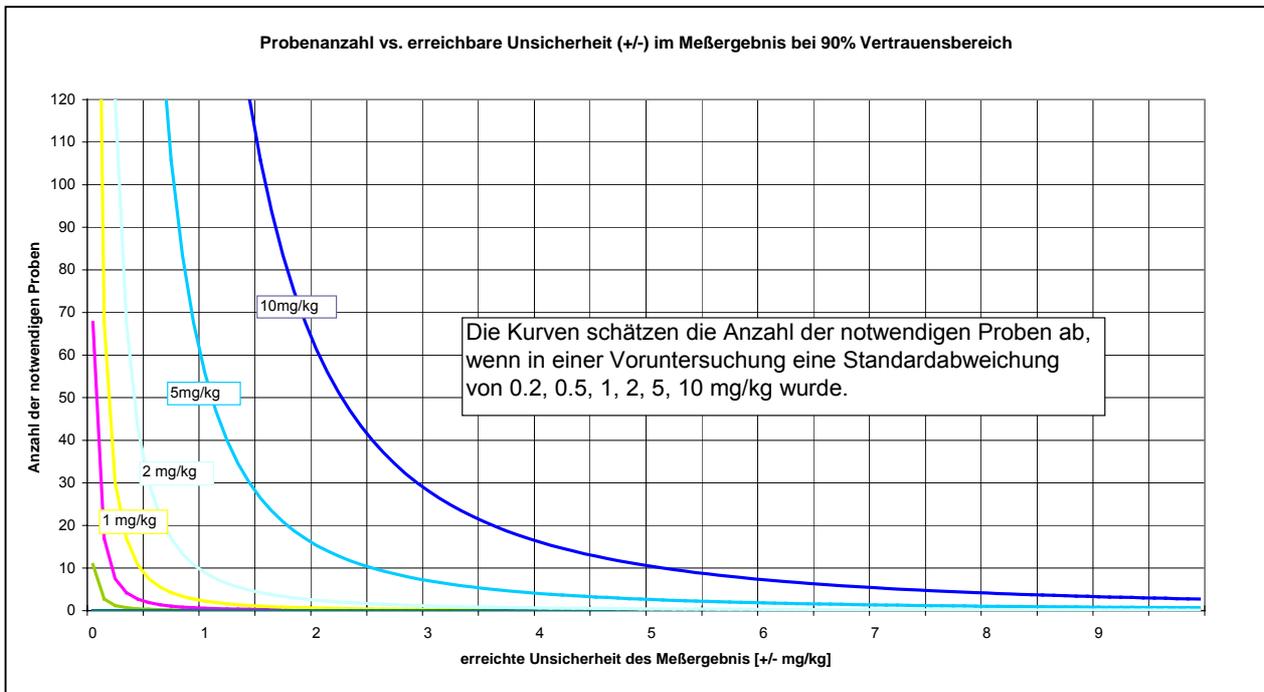


Abbildung 12.7: Abschätzung der Probenanzahl II, absoluter Vertrauensintervall um den Bestimmungsmittelwert für den Bereich 0,1-10mg/kg

Für einen höheren Messwertbereich stellt sich die Situation mit Absolutwerten für die Gehalte (z. B. Chlor, Al, Cu) wie folgt dar:

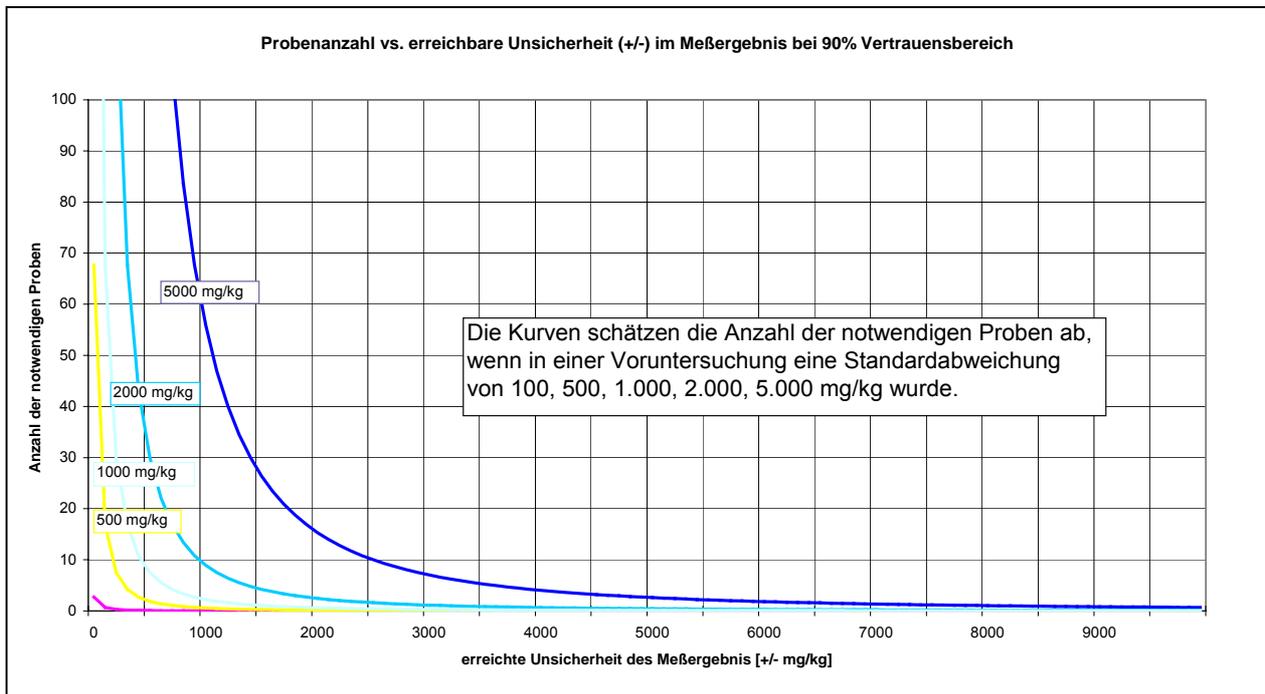


Abbildung 12.8: Abschätzung der Probenanzahl III, absoluter Vertrauensintervall um den Bestimmungsmittelwert für den Bereich 100-5.000 mg/kg

Bei der Abschätzung der notwendigen Probenanzahl kann angemerkt werden, dass durch Vermischung von Proben das gleiche Vertrauen in den Messwert erreicht werden kann wie bei Bildung des Mittelwerts der einzelnen Analysen. Nach Abklärung der Aufschluss- und Analysenunsicherheit könnte das zweckmäßige Verhältnis quantifiziert werden.

Jedenfalls ist aber aufgrund der Analysenunsicherheit die Bestimmung von mehreren Analysewerten aus einer Probe empfehlenswert, da der Beitrag zur Gesamtunsicherheit des Ergebnisses der Analyse (ausgedrückt als Standardabweichung) im Rahmen dieser Untersuchung nicht quantifiziert wurde. Untersuchungen dazu stammen u. a. von Flamme.

12.3 Ausblick

Statistische Untersuchungen und die daraus abgeleiteten Erkenntnisse zur Probenahme kommen seit ca. 30 Jahren zur Qualitätssicherung zum Einsatz, werden in der Aufbereitung von mineralischen Wertstoffen seit Jahrzehnten praktiziert und auch in der Spurenanalytik von Edelmetallerzvorkommen im ppm Bereich eingesetzt sowie in der Geostatistik und Prospektion, mitunter unbewusst, verfolgt. Mit dem Schließen von Kreisläufen und der Rückgewinnung von Wertstoffen aus Abfall bedarf es auch einer Qualitätssicherung mit bekannten Vertrauensintervallen für diese Stoffe. Die Heterogenität der aus Siedlungsabfall gewonnenen Brennstoffe bringt bei der modellhaften Beschreibung dabei viele Probleme mit sich, nicht zuletzt was den Grenznutzen (weniger Reklamationen, bessere Steuerungsmöglichkeiten) einer genaueren Bestimmung von Halogen- oder Schwermetallgehalten angeht. Die Bereitschaft die Kosten dafür zu tragen ist gering.

Die Ergebnisse sind aber auch ermutigend. Sie bestätigen nicht den, der die Aussage gewählt hat „Abfall ist nicht analysierbar“, sondern den, der bemüht ist „Es so genau wie möglich zu machen“. Bei der Untersuchung von Abfallproben ist, wegen der Zunahme der Bedeutung der thermischen Verwertung gegenüber biologischen Verfahren, ein Trend von der Handsortierung nach Stofffraktionen und deren gewichtsmäßigem Anteil hin zu chemischen Parametern erkennbar. Diese wurden auch in den vergangenen Jahren bereits betrachtet. Allerdings lag dabei der Schwerpunkt der Betrachtung auf der chemischen Analyse. Untersuchungen, um die Grenzen von Aufschluss und Analyse von Abfällen zu erkennen wurden bereits durchgeführt. Jetzt gilt es sich der noch nicht ausgenutzten Möglichkeiten der Probenahmeintervalle, -mengen und Probenaufbereitung verstärkt zu widmen. Dies widerspricht nicht dem Grundsatz, bei den kleinen und somit billigen Mengen im Labor den größten Aufwand und die größte Genauigkeit zu fordern. Der Beitrag der Probenahme zur Unsicherheit von Analyseergebnissen verdient allerdings eine verstärkte Betrachtung.

Zur Quantifizierung der Anteile von Probenahme und Analyse ist zu hoffen, dass bald ein zertifiziertes Schwermetall-/ Kunststoffgemisch zur Vergleichsanalyse bereitsteht.²¹

Die Probenaufbereitung führt trotz Versprödung mit flüssigem Stickstoff zu einer selektiven Zerkleinerung im Bereich der Kunststoffe. Dies bedingt eine Abreicherung an (thermoplastischem) PVC in den Proben. Dennoch ist in manchen Normen eine, über die herrschende Praxis (1mm) hinausgehende Zerkleinerung gefordert. Eine detaillierte Untersuchung der Zerkleinerung auf <0,25 mm unter Nutzung einer Schneidmühle mit Zyklon mit dem Ziel der Verringerung der Probenahmefehler bei der Einwaage, sowie der

²¹ vgl.: ARAMIS, Projekt PERM der EMPA, online 2004

Verminderung der Heterogenität wäre daher wünschenswert (Siebanalyse, Rückstand, Feinstaub, chem. Analyse).

Für einen Einsatz in der industriellen Mitverbrennung, wo keine Abgasreinigung durch saure Wäscher zum Einsatz kommt, ist die Vergrößerung der Datenbasis für Quecksilber in HWF erstrebenswert.

Seit Beginn des Projekts hat sich auf der Ebene der internationalen Normung auch ein Technisches Komitee für die Normung der Probenahme und Analyse von Solid Recovered Fuels gebildet, mit zahlreichen spezifischen Adaptionen der CEN TC 292, die TC 343. Die Spezifizierungen sind die Einführung eines Formfaktors, der das Volumen der einzelnen Körper den tatsächlichen Gegebenheiten besser anpassen soll (flächige, hohle Körper) und die Einführung eines höheren p Werts für die Berechnung der Sammelprobenmasse als Standardwert (0,1 statt 0,02). Ein Vergleich der beiden Ansätze für die Abschätzung und Planung von Probenahmen ist daher von Interesse. Das TC 343 strebt die Vorgabe eines, für die häufigsten Bestimmungen wie Heizwert, Aschegehalt und Chlorgehalt gültigen p -Werts an. Eigene p -Werte für die Schwermetallgehaltsbestimmung sind keine vorgesehen. Die Abgrenzung, ob ein Parameter mittels probabilistischer Probenahme oder Ermessensprobenahme bestimmt wird, wird getroffen werden.

Für die Aufklärung der Gehaltsverteilung nach Kornklassen im aufbereiteten Abfall und die Optimierung des Modells ist eine Kornklassenanalyse mit Bestimmung der Gehalte in den einzelnen Klassen nötig.

In Zukunft wird die Anwendung von automatischen Klauhsystemen zur Schadstoffentfrachtung (z.B. Chlor) zum Einsatz kommen. Die Wirksamkeit solcher Systeme und der Systeme zur Teilchenvereinzelung ist zu untersuchen.

13 Kurzfassung

Mit dem Projekt „Heizwertreiche Fraktionen (HWF) aus der mechanisch-biologischen Aufbereitung (MBA) und der mechanischen Aufbereitung (MA)“ wurde erstmals ein Vergleich von errechneten und ermittelten Vertrauensintervallen für Bestimmungsmittelwerte in großem Umfang durchgeführt. Dabei wurde in Anlehnung an die vom CEN TC 292 erarbeitete prEN 14899 zur Berechnung von Sammelprobenmenge und Probenanzahl vorgegangen. Der Anteil an Teilchen eines Stoffes (p-Wert) wurde aus dem jeweiligen Gehalt errechnet. Statt der Partikeldichte wurde die leichter messbare Schüttdichte verwendet.

Der Vergleich zeigte für 2 Abfallfraktionen mit Vorzerkleinerung gute Übereinstimmung des aufgrund der Korngröße, der Teilchendichte, der Schüttdichte, der Korngrößenverteilung, der Stoffkonzentration, der Zerkleinerungsschritte und der Probenahmemengen abgeschätzten Fundamentalfehlers der Probenahme (ausgedrückt als Standardabweichung) und der aus den Einzelbestimmungswerten berechneten Standardabweichung zwischen den Sammelproben, die parallel während der Aufbereitung einer zu beurteilenden HWF gezogen wurden.

Nur praktikable Probenahme-, Probenaufbereitungs- und Probenverjüngungsschritte sind bei der Bearbeitung zum Einsatz gekommen. Auf Absiebungen, den Einsatz verschiedenartiger Zerkleinerungsaggregate und eine über den Stand der Technik hinausgehende Aufbereitung von Abfallproben im Labor wurde bewusst verzichtet. Dadurch konnte auch eine hohe Akzeptanz der Vorgehensweise erzielt werden. Die auf die Korngröße abgestimmte Probenahme und Probenzerkleinerung vor Ort konnte nach dem Projekt bei mehreren MBAs und MAs eingesetzt werden. Die Planung einer hohen Anzahl an Einzelproben wurde bei der Qualitätssicherung in Hinblick auf den Chlorgehalt von HWF für Zementwerke eingesetzt.

Mit Hilfe eines Verbrennungsversuchs konnten die mit einem Vertrauensintervall behafteten Bestimmungsmittelwerte mit den Werten aus einer Massenbilanz einer Müllverbrennungsanlage verglichen und bestätigt werden.

Belastbare Vergleichsdaten für unterschiedliche HWF stehen nun für die Planung von Grundcharakterisierungen bei MBAs oder MA für die Leitparameter Heizwert, Glühverlust, Chlor, Cadmium und Kupfer zur Verfügung.

Ein Probenahmeschema für die häufigsten HWF (MA <250 mm, Lenzing ofenfertig <80 mm und bei Drehrohren einblasfähige HWF <30mm) wird vorgeschlagen. Die nötige Anzahl an auf diese Weise gewonnenen Proben für eine Beurteilungsmenge wird statistisch berechnet und grafisch dargestellt. Das zugrunde liegende Verhältnis Sammelprobenmenge zu Beurteilungsmenge lag in den Versuchen bei 20-50:1. Eine allgemeine Beurteilungsmenge kann nicht wissenschaftlich, sondern nur per Konvention festgelegt werden.

Als praktikable Methode zur Probenverjüngung konnte gezeigt werden, dass das Fraktionale Schaufeln, auch Teilungsschaufeln genannt, der Viertelteilung mindestens gleichwertig ist.

14 Literaturverzeichnis

ANGERER Thomas et al.: Verbrennungsversuch mit heizwertreicher Fraktion aus der Splittinganlage der MA 48 in der MVA Spittelau – Endbericht, Fernwärme Wien, Wien, Oktober 2003

ARAMIS, Das schweizerische Forschungsinformationssystem, Projekt PERM: Design, production and certification of synthetic polymer reference material for multi-element analysis, Online: <http://www.aramis-research.ch/d/6169.html>, Abfrage: 11.03.2004

BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT SEKUNDÄRBRENNSTOFFE E.V. (HRSG.): Probenahme-Probenaufbereitungs- und Analysenvorschriften für Sekundärbrennstoffe im Rahmen des RAL-Gütezeichens Sekundärbrennstoffe, Stand April 2002, Köln, 2002.

BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, JUGEND UND FAMILIE (HRSG.): „Deponieverordnung (DVO), Verordnung über die Ablagerung von Abfällen“, BGBl 1996/164, In: Kodex Abfallrecht, 10. Auflage, Verlag-ORAC, Wien 2001.

CEN TC 292 WG 1-5 Characterisation of waste - Sampling

CEN TC 343 WG 3 Solid recovered fuels – Methods for sample reduction – draft N34

CEN TC 343 WG 3 Solid recovered Fuels – Methods of sampling – draft N48

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (HRSG.): DIN 51701 Teil 3, Probenahme und Probenvorbereitung, Berlin, 1985.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDISATION (CEN) (HRSG): Characterisation of waste - Sampling Techniques for waste, CEN/TC 292/WG1 Teile 1-5, Belgien, 2001.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDISATION (CEN) (HRSG): Characterisation of waste - Sampling of waste materials, Framework, Draft prEN 14899, März 2004, Belgien, 2004.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDISATION (CEN) (HRSG): Sampling of waste materials: Information on selection and application of criteria for sampling under various conditions, Technical Report 1 (WI 292002) zu: Characterisation of waste - Sampling of waste materials, Framework, Draft prEN 14899, März 2004; Belgien, 2004.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDISATION (CEN) (HRSG): Sampling of waste materials: Information on sampling techniques, Technical Report 2 (WI 292017) zu: Characterisation of waste - Sampling of waste materials, Framework, Draft prEN 14899, März 2004; Belgien, 2004.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDISATION (CEN) (HRSG): Sampling of waste materials: Information for procedures for subsampling in the field, Technical Report 3 (WI 292018) zu: Characterisation of waste - Sampling of waste materials, Framework, Draft prEN 14899, März 2004; Belgien, 2004.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDISATION (CEN) (HRSG): Sampling of waste materials: Information on procedures on sample packaging, storage, preservation, transport and delivery, Technical Report 4 (WI 292019) zu: Characterisation of waste - Sampling of waste materials, Framework, Draft prEN 14899, März 2004; Belgien, 2004.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDISATION (CEN) (HRSG): Sampling of waste materials: Guidance on the process of defining the Sampling Plan, Technical Report 5 (WI 292041) zu: Characterisation of waste - Sampling of waste materials, Framework, Draft prEN 14899, März 2004; Belgien, 2004.

EUROPEAN COUNCIL FOR VINYL MANUFACTURERS: ohne Autor, Online im Internet: [http://www.ecvm.org/page.cfm?id_page=201], table1-Typical Content of PVC Formulations, Abfrage am 13.02.2003

EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFT (HRSG): ohne Autor, Richtlinie des Rates vom 26. April 1999 über Abfalldeponien (1999/31/EG – L 182/99), 1999

FINNISH STANDARD ASSOCIATION SFS (HRSG.): SFS 5875, Solid recovered Fuel. Quality control system, Helsinki, 2000.

GERLACH Robert W., Gy sampling theory in environmental studies – 1. Assessing soil splitting protocols, In: Journal of Chemometrics 2002, 16, S. 321-328

GY, Pierre: Sampling of particulate materials – Theory and practice, Elsevier 1979

GY, Pierre: Sampling of heterogeneous and dynamic material systems, in Data Handling in Science and Technology, Vol 10, Verlag: Elsevier, Amsterdam, 1992

JAKSLAND, C et al.: A new Technology for the treatment of PVC waste, Waste Management 20 (2000), Seite 463-467, 2000

KUYUMCU, H.Z., et al.: Entwicklung eines Probenahmeverfahrens für die Beurteilung von Ersatzbrennstoffen, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg): Ersatzbrennstoffe 2, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2002.

LANDESARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL (LAGA) (Hrsg.): Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 32, LAGA PN 98 Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen, Berlin, 2002.

LEUTGÖB, MÜLLER, RAGOSSNIG: Oberer und unterer Heizwert von Abfallfraktionen, Studienarbeit am Institut für Entsorgungs- und Deponietechnik, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2001

LUFTREINHALTEGESETZ FÜR KESSELANLAGEN (LRG-K) Bundesgesetzblatt Nr. 380/1988, Anlage 1 zu §12, Emissionsgrenzwerte, Absatz 5a

ÖSTERREICHISCHES NORMUNGSINSTITUT (Hrsg.): ÖNORM EN 932-2 Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 2 Verfahren zum Einengen von Laboratoriumsproben

ÖSTERREICHISCHES NORMUNGSINSTITUT (Hrsg.): ÖNORM S 2118-1 Probenahme und Probenaufbereitung von festen Abfällen für die Bestimmung des Brennwertes, Wien, 2001.

ÖSTERREICHISCHES NORMUNGSINSTITUT (Hrsg.): Vorschlag ÖNORM S 2123-1 Probenahmepläne für Abfälle, Wien, 04. Dezember 2001.

RAIL Eberhard, ANGERER Thomas, PROCHASKA Michael: Einsatz von Ersatzbrennstoffen in einer Müllverbrennungsanlage – Versuch zur Überprüfung der Transferkoeffizienten auf Plausibilität an der MVA Spittelau – In: Ersatzbrennstoffe 3, Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2003, ISBN 3-935317-15-8

RASEMANN, Winfried: ein neues mathematisches Modell zur Mischprobenbildung, In: Probenahme und Qualitätssicherung bei biologischen Stoffsystemen, Abfällen und im Umweltbereich, Institut für Qualitätssicherung von Stoffsystemen Freiberg e.V., Hrsg.: W. Rasemann. Freiberg, 2000, ISBN 3-86012-127-8

ROLLAND, C., GRECH, H.: Stand der Abfallbehandlung in Österreich in Hinblick auf das Jahr 2004, Bericht BE-182, Umweltbundesamt, Wien, Jänner 2001.

SJÖBERG Lars, persönliche Mitteilung vom 14, N46 CEN Report Draft 7 Rev1.doc, nicht veröffentlicht, Nov. 2002.

SKUTAN, S., CENCIC, O.: Wie genau sind Schwermetalle in heizwertreichen Müllfraktionen bestimmbar?, Konferenzbericht der 6 DEPOTECH Fachtagung Leoben, Leoben, November 2002.

TESCH Harald et al.: Mitverbrennung von heizwertreichen Siebresten aus der mechanisch-biologischen Restabfallbehandlung bei der Klinkererzeugung, Endbericht zum 1. Jahr des gleichnamigen FFF-Projektes, Leoben, Oktober 2000

15 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 3.1:	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES MISCHKREUZVERFAHRENS, QUELLE: TESCH	12
ABBILDUNG 3.2:	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES PROBENAHMEVERFAHRENS, QUELLE KUYUMCU	14
ABBILDUNG 3.3:	FRAKTIONALES SCHAUFELN – SCHEMATISCHE VORGEHENSWEISE BEI EINEM VERJÜNGUNGSSCHRITT, QUELLE [GERLACH].....	15
ABBILDUNG 3.4:	VERGLEICH DER MINIMALEN (SAMMEL-)PROBENMASSE LAUT ÖNORM S2123 (ÜBEREINSTIMMUNGSUNTERSUCHUNG) UND DER PROBENMASSE LAUT DER TECHNISCHEN SPEZIFIKATIONEN DER CEN TC 292 (GRUNDLEGENDE CHARAKTERISIERUNG)	22
ABBILDUNG 3.5:	STANDARDABWEICHUNGEN AUS DATEN ÜBER HEIZWERTREICHE FRAKTIONEN AUS MBA- MATERIAL (4 ANLAGEN SOMMER- UND WINTERSAISONEN) BZW. DIE ÖKK - MISCHKUNSTSTOFFFRAKTION	24
ABBILDUNG 6.1:	ALLGEMEINE DATEN ZUR ANLAGE ZELL AM SEE	32
ABBILDUNG 6.2:	INPUT/OUTPUT DER ANLAGE ZELL AM SEE 1999.....	32
ABBILDUNG 6.3:	VERFAHRENSSPEZIFISCHE DATEN DER ANLAGE ZELL AM SEE	33
ABBILDUNG 6.4:	FLIEßBILD DER ANLAGE ZELL AM SEE	34
ABBILDUNG 6.5:	ZEMKA FRAKTION >100MM, FÖRDERBAND ZUR VERLADUNG [10.02.2003, 14:23].....	35
ABBILDUNG 6.6:	ZEMKA FRAKTION >100MM, FÖRDERBAND ZUR VERLADUNG [10.02.2003, 14:25].....	35
ABBILDUNG 6.7:	ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHMESCHRITTE ZEMKA/LANNACH APRIL 2003 (PLANUNG 1), DIE VORGABEN FÜR DIE ABSCHÄTZUNG SIND DER TABELLE 6.1 ZU ENTNEHMEN	37
ABBILDUNG 6.8:	PROBENAHMEKONZEPT FÜR DIE UNTERSUCHUNGEN BEI DER FRAKTION ZEMKA/LANNACH....	38
ABBILDUNG 6.9:	PROBENAHME- UND PROBENAUFBEREITUNGSSHEMA ZEMKA/LANNACH.....	39
ABBILDUNG 6.10:	ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHMESCHRITTE ZEMKA/LANNACH APRIL 2003 (PLANUNG 2)	40
ABBILDUNG 6.11:	PE-KISTE ALS PROBENAHMEWERKZEUG	41
ABBILDUNG 6.12:	FREMDMATERIAL IN DER BOX	41
ABBILDUNG 6.13:	AUFFÄCHERUNG DER LEICHTEREN TEILE	42
ABBILDUNG 6.14:	BIG BAGS ALS PROBENGEFÄß	43
ABBILDUNG 6.15:	PROBENHAUFEN <15MM.....	44
ABBILDUNG 6.16:	VIERTELTEILUNG AUF UNTERLAGE	44

ABBILDUNG 6.17: VIERTELMETHODE IGNORIEREN, PROBENAHEORT	45
ABBILDUNG 6.18 LEITPARAMETER ZEMKA/LANNACH - OBERER UND UNTERER HEIZWERT (MITTELWERTE AUS 3 EINZELBESTIMMUNGEN) SOWIE WASSERGEHALT (EINE EINZELBESTIMMUNG) VON 2 EINZELPROBEN (1.3. U. 1.6. ZU 1.000 L) SOWIE 8 SAMMEL-/ MISCHPROBEN (ZU 680 L).....	48
ABBILDUNG 6.19: LEITPARAMETER ZEMKA/LANNACH - GLÜHVERLUST VON 2 EINZELPROBEN (1.3. U. 1.6. ZU 1.000 L) SOWIE 8 SAMMEL-/ MISCHPROBEN (ZU 680 L), ANGEGBEN SIND DIE MITTELWERTE AUS 3 EINZELBESTIMMUNGEN	49
ABBILDUNG 6.20 LEITPARAMETER ZEMKA/LANNACH - CHLORGEHALT VON 10 EINZELPROBEN (1.1. - 1.10. ZU 1.000 L) SOWIE 39 SAMMEL-/ MISCHPROBEN (ZU 680 L), ANGEGBEN SIND DIE EINZELNEN BESTIMMUNGSWERTE VON 2 (IN ZWEI FÄLLEN 3) AUFSCHLÜSSEN.....	50
ABBILDUNG 6.21 LEITPARAMETER ZEMKA/LANNACH – MITTELWERTE DER CHLORGEHALT VON 5 TAGESPRODUKTIONEN EINZELPROBEN (1.1. - 1.10. ZU 1.000 L) SOWIE 39 SAMMEL-/ MISCHPROBEN (ZU 680 L), ANGEGBEN SIND DIE EINZELNEN BESTIMMUNGSWERTE VON 2 (IN ZWEI FÄLLEN 3) AUFSCHLÜSSEN	51
ABBILDUNG 6.22: VERTEILUNG DER CL-GEHALTE AUF GEHALTSKLASSEN FÜR ZEMKA/LANNACH. DARGESTELLT IST DER CHLORGEHALT VON 10 EINZELPROBEN (1.1. - 1.10. ZU 1.000 L) SOWIE 39 SAMMEL-/ MISCHPROBEN (ZU 680 L), ANGEGBEN SIND DIE EINZELNEN BESTIMMUNGSWERTE VON 2 (IN ZWEI FÄLLEN 3) AUFSCHLÜSSEN, WEDER MIT DEM KOLMOGOROV-SMIRNOFF TEST NOCH MIT DEM TEST NACH DAVIS KONNTE DIE HYPOTHESE, DASS DIE CHLORGEHALTE NORMALVERTEILT SIND VERWORFEN WERDEN	52
ABBILDUNG 6.23: LEITPARAMETER ZEMKA/LANNACH - KUPFERGEHALT VON 10 EINZELPROBEN (1.1. - 1.10. ZU 1.000 L) SOWIE 39 SAMMEL-/ MISCHPROBEN (ZU 680 L), ANGEGBEN SIND DIE MITTELWERTEWERTE VON 2 AUFSCHLÜSSEN.....	53
ABBILDUNG 6.24: VERTEILUNG DER CU-GEHALTE AUF GEHALTSKLASSEN FÜR ZEMKA/LANNACH. DARGESTELLT IST DER KUPFERGEHALT VON 10 EINZELPROBEN (1.1. - 1.10. ZU 1.000 L) SOWIE 39 SAMMEL-/ MISCHPROBEN (ZU 680 L), ANGEGBEN SIND DIE MITTELWERTE VON 2 AUFSCHLÜSSEN, MIT DEM TEST NACH DAVIS KONNTE DIE HYPOTHESE, DASS DIE KUPFERGEHALTE NORMALVERTEILT SIND VERWORFEN WERDEN	54
ABBILDUNG 6.25: LEITPARAMETER ZEMKA/LANNACH - CADMIUMGEHALT VON 10 EINZELPROBEN (1.1. - 1.10. ZU 1.000 L) SOWIE 39 SAMMEL-/ MISCHPROBEN (ZU 680 L), ANGEGBEN SIND DIE MITTELWERTEWERTE VON 2 AUFSCHLÜSSEN	55
ABBILDUNG 6.26: VERTEILUNG DER CD-GEHALTE AUF GEHALTSKLASSEN FÜR ZEMKA/LANNACH. DARGESTELLT IST DER CADMIUMGEHALT VON 10 EINZELPROBEN (1.1. - 1.10. ZU 1.000 L) SOWIE 39 SAMMEL-/ MISCHPROBEN (ZU 680 L), ANGEGBEN SIND DIE MITTELWERTEWERTE VON 2 AUFSCHLÜSSEN, MIT DEM TEST NACH DAVIS KONNTE DIE HYPOTHESE, DASS DIE CADMIUMGEHALTE NORMALVERTEILT SIND VERWORFEN WERDEN.....	56
ABBILDUNG 6.27: ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS FÜR DIE PROBENAHE UND PROBENAUFBEREITUNG DER HEIZWERTREICHEN FRAKTION (>100 MM) BEI DER MBA ZELL/SEE (ZEMKA) UNTER DER BERÜCKSICHTIGUNG DER VORGABEN UND ANNAHMEN GEMÄß TABELLE 6.7 ZU ENTNEHMEN: AUFSCHLÜSSELUNG DES ALS RELATIVE STANDARDABWEICHUNG AUSGEDRÜCKTEN FUNDAMENTALFEHLERS	

DER PROBENAHE FÜR DIE EINZELNEN TEILSCHRITTE UND ALS GESAMTE RELATIVE STANDARDABWEICHUNG ÜBER ALLE SCHRITTE	59
ABBILDUNG 6.28: VORGEHEN ZUR ERMITTLUNG DER EINFLÜSSE DER PROBENAUFBEREITUNG.....	61
ABBILDUNG 6.29: CHLORGEHALTE DER EINZELPROBEN (1.1-1.10) BZW. DER SAMMEL-/ MISCHPROBEN (2.1-5.10) (AUS DEN BESTIMMUNGSWERTEN DER (MEHRFACH) AUFSCHLÜSSE) DER TAGESPRODUKTIONEN DER MBA ZELL/SEE (ZEMKA) AUFBEREITET AUF <30 MM.....	62
ABBILDUNG 6.30: CL MITTELWERTE UND STANDARDABWEICHUNGEN (AUS DEN BESTIMMUNGSWERTEN DER (MEHRFACH-) AUFSCHLÜSSE) AUFBEREITUNGSMETHODEN UNTERTEILT DER FRAKTION <30 MM DER MBA ZELL/SEE (ZEMKA).....	63
ABBILDUNG 6.31: CD, CU MITTELWERTE UND STANDARDABWEICHUNGEN (AUS DEN BESTIMMUNGSWERTEN DER (MEHRFACH-) AUFSCHLÜSSE) NACH TAGESPRODUKTIONEN UND AUFBEREITUNGSMETHODEN	63
ABBILDUNG 6.32: SCHEMA DER PROBENAHE ZEMKA FÜR DIE DETAILLIERTE ANALYSE OKTOBER 2004.....	64
ABBILDUNG 6.33: ABSCHÄTZUNG DER BEITRÄGE ZUM FUNDAMENTALFEHLER DER PROBENAHE DURCH DIE EINZELNEN AUFBEREITUNGSSCHRITTE, DIE VORGABEN SIND DER TABELLE 6.9 ZU ENTNEHMEN	65
ABBILDUNG 6.34: ANALYSENWERTE ZEMKA, DIE PROBENAHE UND PROBENAUFBEREITUNG KANN ABBILDUNG 6.32 ENTNOMMEN WERDEN.....	66
ABBILDUNG 6.35: PROBENAHE UND PROBENAUFBEREITUNG EINER HEIZWERTREICHEN FRAKTION BEI DER ZEMKA: VERGLEICH DER GEMÄß CEN TC 292 TR 1-5 ABGESCHÄTZTEN THEORETISCHEN RELATIVEN STANDARDABWEICHUNG MIT DEN ZWISCHEN 3 PROBEN GEMESSENEN DATEN. DIE VORGABEN UND ANNAHMEN FÜR DIE ABSCHÄTZUNG SIND DER TABELLE 6.9ZU ENTNEHMEN.	68
ABBILDUNG 7.1: FLIEßBILD DER ANLAGE OBERPULLENDORF	71
ABBILDUNG 7.2: VERFAHRENSSPECIFISCHE DATEN DER ANLAGE OBERPULLENDORF.....	72
ABBILDUNG 7.3: PROBENAHESCHEMA UMWELTDIENST BURGENLAND	73
ABBILDUNG 7.4: VERLADESTELLE UND ENTNAHEORT DER EINZELPROBEN	74
ABBILDUNG 7.5: EINZELPROBE: EINE TEILWEISE GEFÜLLTE LADERSCHAUFEL.....	74
ABBILDUNG 7.6: STÖRSTOFFE AM 2. TAG DER PROBENAHE UND AUFBEREITUNG	75
ABBILDUNG 7.7: ZWEITER VERJÜNGUNGSSCHRITT IM AUSWURF DES DOPPELWELLENZERKLEINERERS	75
ABBILDUNG 7.8: ZWEIMAL ZERKLEINERTES MATERIAL	76
ABBILDUNG 7.9: DAS LANGE MISCHEN IN DER TROMMEL FÜHRT ZUR BILDUNG VON „ZÖPFEN“	76
ABBILDUNG 7.10: MITTELWERTE UND STANDARDABWEICHUNGEN UDB.....	77

ABBILDUNG 7.11: VORGABEN UND ANNAHMEN FÜR DIE ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHE UDB JUNI 2003	79
ABBILDUNG 7.12: ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS FÜR DIE PROBENAHE UND PROBENAUFBEREITUNG DER HEIZWERTREICHEN FRAKTION (>60 MM BZW. >20 MM) BEI DER MBA OBERPULLENDORF (UDB) UNTER DER BERÜCKSICHTIGUNG DER VORGABEN UND ANNAHMEN GEMÄß ABBILDUNG 7.11 ZU ENTNEHMEN: AUFSCHLÜSSELUNG DES ALS RELATIVE STANDARDABWEICHUNG AUSGEDRÜCKTEN FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHE FÜR DIE EINZELNEN TEILSCHRITTE UND ALS GESAMTE RELATIVE STANDARDABWEICHUNG ÜBER ALLE SCHRITTE.....	79
ABBILDUNG 7.13: VERGLEICH DER RELATIVEN STANDARDABWEICHUNG DER PROBENAHE UND ANALYSE MIT DEM GESCHÄTZTER FUNDAMENTALFEHLER DER PROBENAHE FÜR DIE FRAKTION <20 MM BZW. <65 MM BEI DER MBA OBERPULLENDORF (UDB), 2003	81
ABBILDUNG 7.14: VORGEHEN BEI DER ZERKLEINERUNG AUF <0,25 MM.....	82
ABBILDUNG 7.15: VERGLEICH DER UNTERSCHIEDLICH AUFBEREITETEN PROBEN UND IHRER GEHALTE AN Cd, Cu UND CL DER FRAKTION >25MM	83
ABBILDUNG 7.16: VERGLEICH DER UNTERSCHIEDLICH AUFBEREITETEN PROBEN UND IHRER GEHALTE AN Cd, Cu UND CL DER FRAKTION >65MM	84
ABBILDUNG 8.1: ALLGEMEINE DATEN ZUR ANLAGE KUFSTEIN	85
ABBILDUNG 8.2: INPUT UND OUTPUT DER ANLAGE KUFSTEIN	85
ABBILDUNG 8.3: VERFAHRENSSPECIFISCHE DATEN DER ANLAGE KUFSTEIN	86
ABBILDUNG 8.4: VORGABEN UND ANNAHMEN FÜR DIE ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHE THÖNI SEPTEMBER 2003	87
ABBILDUNG 8.5: ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS FÜR DIE PROBENAHE UND PROBENAUFBEREITUNG DER FRAKTION 18 BIS 50 MM BEI DER MBA KUFSTEIN (THÖNI) UNTER DER BERÜCKSICHTIGUNG DER VORGABEN UND ANNAHMEN GEMÄß ABBILDUNG 8.4 ZU ENTNEHMEN: AUFSCHLÜSSELUNG DES ALS RELATIVE STANDARDABWEICHUNG AUSGEDRÜCKTEN FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHE FÜR DIE EINZELNEN TEILSCHRITTE UND ALS GESAMTE RELATIVE STANDARDABWEICHUNG ÜBER ALLE SCHRITTE. ..	88
ABBILDUNG 8.6: MINI-LADERSCHAUFEL ALS PROBENAHEWERKZEUG	89
ABBILDUNG 8.7: STÖRSTOFFE IN SAMMEL-/ MISCHPROBE 2 DER DETAILLIERTEN ANALYSE	89
ABBILDUNG 8.8: ENTNAHE VON EINZELPROBEN (10 L) AUS DER TEILPROBE (3-4M ³) UND HERSTELLUNG DER SAMMEL-/ MISCHPROBEN (200 L) AUF FEUCHTEM HALLENBODEN	90
ABBILDUNG 8.9: PROBENAHESCHEMA THÖNI.....	91
ABBILDUNG 8.10: MITTELWERTE UND STANDARDABWEICHUNGEN THÖNI.....	92

ABBILDUNG 8.11: VERGLEICH DER RELATIVEN STANDARDABWEICHUNG DER PROBENAHE UND ANALYSE MIT DEM GESCHÄTZTER FUNDAMENTALFEHLER DER PROBENAHE FÜR DIE FRAKTION 18-50 MM BEI DER MBA KUFSTEIN (THÖNI), 2003	92
ABBILDUNG 8.12: FRAKTIONALES SCHAUFELN - VORGEHENSWEISE BEI EINEM VERJÜNGUNGSSCHRITT, QUELLE [GERLACH]	93
ABBILDUNG 8.13: FRAKTIONALES SCHAUFELN – LETZTER VERJÜNGUNGSSCHRITT	94
ABBILDUNG 8.14: AUCH DER FEINANTEIL WURDE DER PROBE BEI DER TEILUNG 1:2 ZUGEGBEN	95
ABBILDUNG 8.15: VIERTELTEILUNG – VORGEHENSWEISE BEI EINEM VERJÜNGUNGSSCHRITT, QUELLE [GERLACH]	95
ABBILDUNG 8.16: VIERTELTEILUNG BEIM VERSUCH THÖNI.....	96
ABBILDUNG 8.17: THÖNI - STREUUNGEN DER ANALYSENWERTE UM DEN KAMPAGNENMITTELWERT	97
ABBILDUNG 8.18: PROBENAHESCHEMA THÖNI.....	99
ABBILDUNG 8.19: ANALYSENWERTE THÖNI, DIE PROBENAHE UND PROBENAUFBEREITUNG KANN ABBILDUNG 8.9 ENTNOMMEN WERDEN.....	100
ABBILDUNG 8.20: VORGABEN UND ANNAHMEN FÜR DIE ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHE FÜR DIE DETAILLIERTE ANALYSE BEI DER MBA KUFSTEIN, THÖNI SEPTEMBER 2003	101
ABBILDUNG 8.21: ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS FÜR DIE PROBENAHE UND PROBENAUFBEREITUNG DER FRAKTION 18 BIS 50 MM FÜR DIE DETAILLIERTE ANALYSE BEI DER MBA KUFSTEIN (THÖNI) UNTER DER BERÜCKSICHTIGUNG DER VORGABEN UND ANNAHMEN GEMÄß ABBILDUNG 8.20 ZU ENTNEHMEN: AUFSCHLÜSSELUNG DES ALS RELATIVE STANDARDABWEICHUNG AUSGEDRÜCKTEN FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHE FÜR DIE EINZELNEN TEILSCHRITTE UND ALS GESAMTE RELATIVE STANDARDABWEICHUNG ÜBER ALLE SCHRITTE.....	101
ABBILDUNG 8.22: ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHE ANGEGBEN ALS STANDARDABWEICHUNG DER NORMALVERTEILUNG BZW. DER RELATIVEN STANDARDABWEICHUNG FÜR DIE FRAKTION 18-50 MM DER MBA KUFSTEIN (THÖNI), DIE ANNAHMEN UND VORGABEN KÖNNEN DER ABBILDUNG 8.20 ENTNOMMEN WERDEN.....	102
ABBILDUNG 9.1: PROBENAHE VOM ABWURF DER SPLITTINGANLAGEANLAGE RINTERZELT	104
ABBILDUNG 9.2: VERLADUNG DES PRODUZIERTEN MATERIALS.....	105
ABBILDUNG 9.3: SAMMEL-/ MISCHPROBEN 1 (RECHTS), 2 (LINKS) UND 3 (HINTEN).....	105
ABBILDUNG 9.4: STÖRSTOFFE DER SAMMEL-/ MISCHPROBE 2	106
ABBILDUNG 9.5: PROBENAUFBEREITUNG UND ZWISCHENLAGERUNG	106
ABBILDUNG 9.6: VIERTELTEILUNG AUF GEKEHRTEM, TROCKENEM BETONBODEN.....	107

ABBILDUNG 9.7: PROBENAHMESCHEMA FÜR DIE PROBENAHME BEI DER SPLITTINGANLAGE RINTERZELT (MA 48) IM JUNI 2003	108
ABBILDUNG 9.8: ANALYSEWERTE DER FRAKTION 50 MM – 250 MM DER SPLITTINGANLAGE RINTERZELT, (MA 48) JUNI 2003. DIE PROBENAHME UND AUFBEREITUNG IST IN ABBILDUNG 9.7 DARGESTELLT.	109
ABBILDUNG 9.9: VORGABEN UND ANNAHMEN FÜR DIE ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHME FÜR DIE DETAILLIERTE ANALYSE BEI DER SPLITTINGANLAGE RINTERZELT (MA 48), JUNI 2003.....	110
ABBILDUNG 9.10: ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS FÜR DIE PROBENAHME UND PROBENAUFBEREITUNG DER FRAKTION 50 BIS 250 MM FÜR DIE DETAILLIERTE ANALYSE BEI DER SPLITTINGANLAGE RINTERZELT (MA 48) UNTER DER BERÜCKSICHTIGUNG DER VORGABEN UND ANNAHMEN GEMÄß ABBILDUNG 9.9. AUFSCHLÜSSELUNG DES ALS RELATIVE STANDARDABWEICHUNG AUSGEDRÜCKTEN FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHME FÜR DIE EINZELNEN TEILSCHRITTE UND ALS GESAMTE RELATIVE STANDARDABWEICHUNG ÜBER ALLE SCHRITTE.....	110
ABBILDUNG 9.11: ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHE ANGEGEBEN ALS STANDARDABWEICHUNG DER NORMALVERTEILUNG BZW. DER RELATIVEN STANDARDABWEICHUNG FÜR DIE FRAKTION 50-250 MM DER SPLITTINGANLAGE RINTERZELT (MA 48), DIE ANNAHMEN UND VORGABEN KÖNNEN DER ABBILDUNG 9.9 ENTNOMMEN WERDEN.	111
ABBILDUNG 11.1: MASSENBILANZ VON 25.06.2003, 11:00H BIS 26.06.2003, 16:00H (29 STD.), QUELLE: ANGERER ET AL. (2003)	113
ABBILDUNG 11.2: ROHGASFRACHTEN – MITTELWERTE ÜBER DEN GESAMTEN VERSUCHSZEITRAUM.....	114
ABBILDUNG 11.3: VERGLEICH DER TRANSFERKOEFFIZIENTEN AUS LANGJÄHRIGER STOFFFLUSSANALYSE UND VERBRENNUNGSVERSUCH, QUELLE: RAIL ET AL. (2003)	114
ABBILDUNG 11.4: VERGLEICH DER STOFFGEHALTE AUS DER MASSENBILANZ DES VERBRENNUNGSVERSUCHS IN DER MVA SPITTELAU UND DER PROBENAHME IM RINTERZELT.....	115
ABBILDUNG 12.1: ABSCHÄTZUNG VON PROBEMENGEN I, NACH CEN TC 292 BZW. PREN 14899	117
ABBILDUNG 12.2: ABSCHÄTZUNG VON PROBEMENGEN II, QUELLE: CEN TC 343 TR3	117
ABBILDUNG 12.3: ABSCHÄTZUNG DER P-WERTE	118
ABBILDUNG 12.4: ABSCHÄTZUNG VON PROBEMENGEN III, LT. CEN TC 343 TR3 MIT ANGEPASSTEN PARAMETERN.....	118
ABBILDUNG 12.5 VORSCHLAG FÜR EIN PROBENAHMESCHEMA FÜR HEIZWERTREICHE FRAKTIONEN	119
ABBILDUNG 12.6: ABSCHÄTZUNG DER PROBENANZAHL I, RELATIVER VERTRAUENSINTERVALL UM DEN BESTIMMUNGSMITTELWERT	120
ABBILDUNG 12.7: ABSCHÄTZUNG DER PROBENANZAHL II, ABSOLUTER VERTRAUENSINTERVALL UM DEN BESTIMMUNGSMITTELWERT FÜR DEN BEREICH 0,1-10MG/KG	121

ABBILDUNG 12.8: ABSCHÄTZUNG DER PROBENANZAHL III, ABSOLUTER VERTRAUENSINTERVALL UM DEN BESTIMMUNGSMITTELWERT FÜR DEN BEREICH 100-5.000 MG/KG	122
---	-----

16 Tabellenverzeichnis

TABELLE 6.1: VORGABEN U. ANNAHMEN FÜR DIE ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENAHMESCHRITTE ZEMKA/LANNACH APRIL 2003	36
TABELLE 6.2: ANALYSENUMFANG „EINGESCHRÄNKTEN PARAMETER“ UND „LEITPARAMETER“	45
TABELLE 6.3: VERWENDETE ANALYSEMETHODEN FÜR DIE EINZELNEN PARAMETER – TEIL 1.....	46
TABELLE 6.4: VERWENDETE ANALYSEMETHODEN FÜR DIE EINZELNEN PARAMETER – TEIL 2.....	47
TABELLE 6.5: RELATIVE STANDARDABWEICHUNGEN AUS DATEN ÜBER MBA-MATERIAL, DIE RELATIVEN STANDARDABWEICHUNGEN DER ANLAGEN 1-4 WURDEN AUS DEN BESTIMMUNGSMITTELWERTEN VON 8-12 PROBEN ERRECHNET. DIE STANDARDABWEICHUNGEN DER PROBEN ZEMKA/LANNACH WURDEN AUS 10 MITTELWERTEN BEI HEIZWERT UND GLÜHVERLUST, BZW. 49 MITTELWERTEN BEI CHLOR, CADMIUM UND KUPFER ERRECHNET. BEI GLÜHVERLUST KÖNNTE EIN 3σ AUSREIßER ELIMINIERT WERDEN. BEI CHLOR WAR DIE STANDARDABWEICHUNG DER EINZELNEN TAGESPRODUKTIONEN SEHR UNTERSCHIEDLICH.	57
TABELLE 6.6: ABSOLUTE STANDARDABWEICHUNGEN AUS DATEN ÜBER MBA-MATERIAL, DIE ABSOLUTEN STANDARDABWEICHUNGEN DER ANLAGEN 1-4 WURDEN AUS DEN BESTIMMUNGSMITTELWERTEN VON 8-12 PROBEN ERRECHNET. HIER IST DER BEREICH DER ABSOLUTEN STANDARDABWEICHUNGEN DER 8 PROBENKAMPAGNEN IN ANLAGE 1-4 ANGEGEBEN. DIE STANDARDABWEICHUNGEN DER PROBEN ZEMKA/LANNACH WURDEN AUS 10 MITTELWERTEN BEI HEIZWERT UND GLÜHVERLUST, BZW. 49 MITTELWERTEN BEI CHLOR, CADMIUM UND KUPFER ERRECHNET. BEI GLÜHVERLUST KÖNNTE EIN 3σ AUSREIßER ELIMINIERT WERDEN.....	58
TABELLE 6.7: VORGABEN UND ANNAHMEN FÜR DIE ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENNAHME FÜR DIE PROBENNAHME VON HEIZWERTREICHER MBA FRAKTION >100MM DER MBA ZELL/SEE (ZEMKA).....	58
TABELLE 6.8: VERGLEICH VON DER RELATIVE STANDARDABWEICHUNG VON 10 EINZELPROBEN UND 39 SAMMEL-/MISCHPROBEN DER HEIZWERTREICHEN FRAKTION DER MBA ZELL/SEE (ZEMKA) AUFBEREITET AUF <30 MM VON SAUBERMACHER IN LANNACH MIT DEN BERECHNETEN WERTEN FÜR DEN FUNDAMENTALFEHLER DER PROBENNAHME AUSGEDRÜCKT ALS RELATIVE STANDARDABWEICHUNG MIT DEN IN ANGEGEBENEN VORGABEN UND ANNAHMEN. DER FAKTOR ZEIGT DIE UNTERSCHÄTZUNG DER STANDARDABWEICHUNG DURCH DIE ABSCHÄTZUNG.	60
TABELLE 6.9: VORGABEN U. ANNAHMEN FÜR DIE ABSCHÄTZUNG DES FUNDAMENTALFEHLERS DER PROBENNAHME ZEMKA/LANNACH OKTOBER 2003	68
TABELLE 7.1: ALLGEMEINE DATEN ZUR ANLAGE OBERPULLENDORF	69
TABELLE 7.2: INPUT/OUTPUT DER ANLAGE OBERPULLENDORF.....	69
TABELLE 10.1: VERGLEICH DER DETAILLIERTEN ANALYSEN DER DREI HEIZWERTREICHEN FRAKTIONEN AUS DEN ANLAGEN DER ZEMKA, DER THÖNI UND DES RINTERZELTS, DIE PROBENAUFBEREITUNG IST DEN EINZELNEN KAPITELN ZU EINTNEHMEN	112