



umweltbundesamt^U

ERARBEITUNG EINES BEPROBUNGSKONZEPTES FÜR ERSATZBRENNSTOFFE

Projekt ERSA
Endbericht

Monika Denner
Ingo Kügler



lebensministerium.at

REPORT
REP-0059

Wien, Dezember 2006



Projektleitung

Monika Denner

Autoren

Monika Denner, Ingo Kügler (Kap. 2)

Probenahme, Aufbereitung & Chemische Analytik

Umweltbundesamt, Bereich Umweltanalytik & Chemikalien

Fernwärme Wien (Probenahme Schlacke, Asche)

Montanuniversität Leoben (Bromanalysen)

Übersetzung

Brigitte Read

Lektorat

Maria Deweis, Andrea Hanus-Illnar

Satz/Layout

Monika Denner, Elisabeth Lössl

Umschlagfoto

Heizwertreiche Fraktion 50–250 µm (Monika Denner)

Wir bedanken uns für die hervorragende Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern MA 48 und Fernwärme Wien und für die konstruktiven Gespräche mit dem Auftraggeber.

Besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der MA 48, die den optimalen Ablauf der Probenahme ermöglichen.

Diese Publikation wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft erstellt.

Weitere Informationen zu Publikationen des Umweltbundesamtes unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Vienna
Österreich/Austria

Eigenvervielfältigung, gedruckt auf Recyclingpapier

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2006
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-857-1



VORWORT

Im Zuge der Umsetzung der Anforderungen der Deponieverordnung und durch die angespannte Preissituation am Energiemarkt ist die Bedeutung des Einsatzes von Abfällen als Ersatzbrennstoff in den letzten Jahren stark gestiegen. Qualitätsgesicherte Ersatzbrennstoffe können zur Substitution von Primärbrennstoffen in Prozessen der Grundstoffindustrie (z. B. Zementindustrie, ...) und im Bereich der Energieumwandlung (z. B. in Kraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen) beitragen (vgl. BECKMANN et al. 2003).

Für den Einsatz von Ersatzbrennstoffen ist eine grundlegende Charakterisierung des heizwertreichen Materials erforderlich, die sowohl brennstofftechnische als auch umweltrelevante Eigenschaften und deren Variabilitäten umfassen sollte.

Die Herstellung eines Ersatzbrennstoffes hat unter einem Qualitätsmanagement zu erfolgen, damit eine definierte Qualität sichergestellt werden kann. Die qualitätssichernden Maßnahmen bei der Herstellung eines Ersatzbrennstoffes müssen bereits bei der Auswahl von geeigneten Inputmaterialien ansetzen und den gesamten Produktionsprozess begleiten. Durch dokumentierte Verfahren sind die typischen Eigenschaften des Ersatzbrennstoffes aus verbrennungstechnischer und umweltrelevanter Sicht zu erheben und eine gleich bleibende Qualität nachzuweisen.

Zur Erhebung der charakteristischen Eigenschaften können grundsätzlich direkte und indirekte Verfahren eingesetzt werden. Bei den direkten Verfahren werden Proben des aufbereiteten Brennstoffes gezogen und nach einer geeigneten Aufbereitung chemisch-analytisch und physikalisch geprüft. Zur Bestimmung der mittleren Zusammensetzung von heizwertreichen Fraktionen können auch Stoffbilanzierungen großtechnischer Verbrennungsversuche herangezogen werden. Insbesondere bei heterogenen Materialien, wie bei den im Rahmen der Studie untersuchten heizwertreichen Fraktionen aus Restmüll (Restmüll-Splitting ohne nachfolgende Sortierung), kommen der Probenahme und Probenaufarbeitung des Materials hohe Bedeutung zu.

Im Zuge der Studie wurde die Zusammensetzung der heizwertreichen Fraktion aus Restmüll nach direktem und indirektem Verfahren ermittelt: Rund 32 m³ heizwertreiche Fraktion aus Restmüll (Siebschnitt 50–250 mm) wurden bei der Restmüll-Splittinganlage Wien der MA 48 aus der laufenden Produktion von rd. 400 t gezogen und von den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Umweltbundesamtes vor Ort und im Labor für eine chemisch-analytische Charakterisierung aufbereitet.

Die Gesamtmenge an produzierter heizwertreicher Fraktion wurde für die großtechnische Verbrennung und Bilanzierung bei der Fernwärme Wien eingesetzt. Durch die Erfassung der flüchtigen und festen Output-Stoffe während des Verbrennungsversuches (Reststoffe Schlacke und Asche sowie Rohgas nach dem Elektrofilter) konnte eine indirekte Abschätzung der Schadstoffparameter vorgenommen werden (KIRCHNER et al. 2005). Die Bewertung der Messunsicherheit der indirekt ermittelten Schadstoffparameter aus dem Verbrennungsversuch erfolgte in Zusammenarbeit mit der Fernwärme Wien.

Für die Durchführung der gegenständlichen Studie wurden gezielt heterogene heizwertreiche Fraktionen ausgewählt, um mögliche auftretende Problemfelder bei der Charakterisierung von heizwertreichen Fraktionen zu erkennen und eine Hilfestellung für die Regelung der Probenahme von Ersatzbrennstoffen zu geben. Es sei besonders hervorgehoben, dass bei der Herstellung eines qualitätsgesicherten Ersatzbrennstoffes aus ausgewählten Produktionsabfällen (Kunststoffe) geringere Schwankungen als beim gegenständlich charakterisierten Material zu erwarten sein sollten.

Ersatzbrennstoffe

Ziel der Studie

INHALTSVERZEICHNIS

VORWORT	3
ZUSAMMENFASSUNG	9
SUMMARY	12
1 EINLEITUNG	15
2 REGELUNGEN FÜR ERSATZBRENNSTOFFE	18
2.1 Nationale Regelungen	18
2.1.1 Positivliste für die Verbrennung von Abfällen in Anlagen zur Zementerzeugung (2001)	18
2.1.2 In Ausarbeitung befindliche Regelung für Ersatzbrennstoffe	21
2.2 Europäische Regelungen	21
2.2.1 Europa: CEN/TC 343 – Solid recovered fuels	21
2.2.2 Deutschland: RAL-GZ 724, Gütesicherung Sekundärbrennstoffe (BGS 2001)	23
2.2.3 Schweiz: Richtlinie – Entsorgung von Abfällen in Zementwerken (BUWAL 1998, revidierte Positivliste Stand Mai 2003)	26
2.3 Zusammenfassung und Vergleich	28
3 VERSUCHSPLANUNG – HEIZWERTREICHE FRAKTION	29
3.1 Festlegung des Untersuchungsmaßstabs des zu charakterisierenden Materials	30
3.2 Probenahmestelle und Probenahmetechnik	31
3.3 Mindestprobenmenge	31
3.4 Probenahmemuster	35
3.5 Mischproben und Einzelproben	35
3.6 Aufarbeitung vor Ort	35
3.7 Versuchsaufbau für eine „kleine Varianzanalyse“	35
3.8 Probenahmeplan	36
4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG – HEIZWERTREICHE FRAKTION	37
4.1 Untersuchungsgegenstand	37
4.2 Anlagenschema Restmüll-Splittinganlage Wien	38
4.3 Durchführung der Probenahme	44
4.3.1 Zeitlicher Rahmen und Arbeitsschritte	46
4.3.2 Probenahme heizwertreiche Fraktion	46
4.4 Probenaufarbeitung der heizwertreichen Fraktion vor Ort	49
4.4.1 Methode des fraktionierten Schaufelns mit Zufallsauswahl	50
4.4.2 Bereitstellung der Einzel- und Mischproben	52
4.5 Durchführung der Sortieranalyse vor Ort	53



4.6	Probenaufbereitung im Labor	58
4.7	Chemische Analysen der heizwertreichen Fraktion	59
4.7.1	Bestimmung des Wassergehaltes in den Originalproben < 30 mm	59
4.7.2	Trockenmassebestimmung	59
4.7.3	Chlor, gesamt – nach Wurz-Schmitt	59
4.7.4	Brom	59
4.7.5	Oberer Heizwert (H_o) und unterer Heizwert (H_u) – Analyse	59
4.7.6	Unterer Heizwert – Berechnung	60
4.7.7	Metalle (Al, Sb, Pb, Cd, Cr, K, Co, Cu, Mn, Mo, Na, Ni, Hg, Tl, V, Zn und Sn), Selen, Arsen und Schwefel	60
4.8	Aussortierte Fe- und NFe-Anteile der heizwertreichen Fraktion	61
4.9	Partikelmassenverteilung ausgewählter Stofffraktionen	64
5	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG – PROBEN AUS VERBRENNUNGSVERSUCH	69
5.1	Probenaufbereitung und Herstellung von Mischproben	69
5.2	Chemische Analysen der Schlacke- und Ascheproben	70
5.2.1	Trockenmassebestimmung	70
5.2.2	Chlor, gesamt – nach Wurz-Schmitt	70
5.2.3	Brom	71
5.2.4	Metalle (Al, Sb, Pb, Cd, Cr, K, Co, Cu, Mn, Mo, Na, Ni, Hg, Tl, V, Zn und Sn), Selen und Arsen	71
6	MESSWERTE UND AUSWERTUNG – HEIZWERTREICHE FRAKTION	72
6.1	Bestimmungsgrenzen	72
6.2	Einzelproben	73
6.2.1	Test auf Normalverteilung	73
6.2.2	Statistische Kenngrößen	74
6.2.3	Auswertung der Einzelproben	74
6.3	Mischproben und Varianzanalyse	88
6.3.1	Auswertung der Mischproben (inkl. „kleine“ Varianzanalyse)	89
7	MESSWERTE UND AUSWERTUNG – PROBEN AUS VERBRENNUNGSVERSUCH	113
7.1	Aufschlussvergleich	113
7.1.1	Auswertung der Schlacke- und Aschemischproben – Aufschluss gemäß EN Abfall-Methodik	114
7.1.2	Auswertung der Schlacke- und Aschemischproben – Aufschluss gemäß CEN Entwurf Ersatzbrennstoffe-Methodik, modifiziert	118
8	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	122
8.1	Sortieranalyse	122
8.2	Heizwertreiche Fraktion – Interpretation der Varianzanalysedaten	124
8.2.1	Vergleich der Ergebnisse dieser Studie mit dem Validierungsprojekt QUOVADIS (2005)	124

8.3	Heizwertreiche Fraktion – Ergebnisse und Diskussion der Einzelproben und Mischproben	126
8.3.1	Aluminium.....	127
8.3.2	Antimon.....	129
8.3.3	Arsen.....	132
8.3.4	Blei.....	134
8.3.5	Brom.....	137
8.3.6	Cadmium.....	139
8.3.7	Chlor.....	142
8.3.8	Chrom.....	144
8.3.9	Kobalt.....	147
8.3.10	Kupfer.....	149
8.3.11	Mangan.....	152
8.3.12	Molybdän.....	154
8.3.13	Nickel.....	156
8.3.14	Quecksilber.....	159
8.3.15	Thallium.....	161
8.3.16	Vanadium.....	163
8.3.17	Zink.....	165
8.3.18	Zinn.....	168
8.3.19	Schwefel.....	170
8.3.20	Unterer Heizwert.....	172
8.3.21	Polychlorierte Biphenyle (PCB 7).....	174
8.4	Empirische Ermittlung der Verhältnisse von 80 Perzentil zu 50 Perzentil	177
8.5	Ergebnisse heizwertreiche Fraktion – chemisch-analytische Charakterisierung und Verbrennungsversuch	178
8.6	Vergleich der Ergebnisse heizwertreiche Fraktion – unterschiedliche Quellen	181
8.7	Abschätzung der erforderlichen Probenanzahl gemäß CEN/TR 15310-1	184
8.8	Abschätzung der erforderlichen Probenmenge	187
8.9	Zusammenfassung im Hinblick auf eine zukünftige Regelung von Ersatzbrennstoffen	188
9	ANMERKUNGEN ZU DEN STATISTISCHEN KENNGRÖSSEN	196
9.1	Definitionen und Erläuterungen.....	196
9.2	Auswahl der geeigneten statistischen Kenngrößen zur Beschreibung von heterogenen Materialien und asymmetrisch verteilten Daten.....	197
9.3	Diskussion der statistischen Kenngrößen Median und 80 Perzentil versus Mittelwert am Beispiel Quecksilber.....	198
10	LITERATURVERZEICHNIS	202
11	ANHANG: REGELUNGEN	205



12	ANHANG: HEIZWERTREICHE FRAKTION	206
12.1	Probenahmeplan für heizwertreiche Fraktion	206
12.2	Erläuterung zur „kleinen Varianzanalyse“	207
12.3	Probenahmeequipment	211
12.4	Personaleinsatz und Zeitaufwand für die Probenvorbereitung und Sortieranalyse	213
12.5	Projektbeteiligte und Abgrenzung der Aufgaben	213
12.6	Output aus der Restmüll-Splittinganlage Wien: Heizwertreiche Fraktion aus Restmüll – en detail	214
12.7	Beschreibung der aussortierten metallhaltigen Fraktionen	215
12.8	Histogramme der umwelt- und verbrennungsrelevanten Parameter der heizwertreichen Fraktion	225
12.9	Analysenergebnisse und Wiederfindungsraten der Referenzmaterialien für die heizwertreiche Fraktion	238
13	ANHANG: SCHLACKE UND ASCHE AUS DEM VERBRENNUNGSVERSUCH	239
13.1	Probenahmeplan für Schlacke und Asche	239
13.2	Probeneingangsdaten für Schlacke und Asche	240
13.3	Aussortierte Anteile der Schlackeproben	241
13.4	Analysenergebnisse und Wiederfindungsraten der Referenzmaterialien für Schlacke und Asche	246



ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde ein Beprobungskonzept für die Charakterisierung von 400 t heizwertreicher Fraktion 50–250 mm aus der Restmüll-Splittinganlage Wien erarbeitet. Durch manuelles Aussortieren von metallhaltigen Fraktionen im Zuge der Aufbereitung wurde die Herstellung einer ofenfertigen Qualität eines Ersatzbrennstoffes aus Restmüll simuliert.

Durch die Studie soll eine Hilfestellung für die Regelung der Probenahme, Aufbereitung und Analytik von Ersatzbrennstoffen gegeben werden. Es wurde daher gezielt eine heterogene heizwertreiche Fraktion aus Restmüll für die Durchführung des Projektes ausgewählt, damit mögliche Problemfelder im Zuge der Aufbereitung und Analyse abgebildet werden können und die Auswirkungen von Vereinfachungen in der täglichen Laborpraxis (z. B. geringere Probemengen, Aussortieren von Fremdanteilen, Ausreißertests bei heterogenen Fraktionen, ...) umfassend dargestellt werden können.

Die Studie beinhaltet:

- Aufbereitung und chemische Analyse eines simulierten ofenfertigen Ersatzbrennstoffes aus Restmüll mit praxisingerechten Methoden, Darstellung der statistischen Kenndaten Mittelwert, Median, 80 Perzentil, Quartile und Schwankungsbreiten.
- Durchführung einer informativen Sortieranalyse betreffend heizwertreiche Fraktion aus Restmüll, verbunden mit Erhebungen zur Partikelmassenverteilung für ausgewählte Stofffraktionen.
- Erhebung der Qualitäten der Output-Güter Schlacke und Asche einer heizwertreichen Fraktion aus Restmüll für die Bilanzierung des Verbrennungsversuches bei der Fernwärme Wien (KIRCHNER et al. 2005) sowie Vergleich der im Rahmen der Studie chemisch-analytisch erhobenen Daten der heizwertreichen Fraktion mit den indirekt ermittelten Ergebnissen des Verbrennungsversuches.
- Vergleich von Einzelprobenanalysen und daraus berechneten statistischen Kenngrößen mit Ergebnissen durch Analyse von ein- und zweistufigen Mischproben („Probenahmemittelung“).
- Ermittlung der empirischen Verhältnisse von 80 Perzentil zu Median bzw. Mittelwert (ohne Ausreißerelimination).
- Überblick über bestehende und derzeit in Erarbeitung befindliche gesetzliche Regelungen für Ersatzbrennstoffe (national und auf europäischer Ebene).
- Erarbeitung von Empfehlungen für Probenahme, Aufbereitung und Analytik von Ersatzbrennstoffen im Hinblick auf die zukünftige österreichische Regelung von Ersatzbrennstoffen.

Der Input in die Restmüll-Splittinganlage bestand zu 98 % aus Restmüllanlieferungen aus den Bezirken Wien 21. und Wien 22. Die Vorbehandlungsschritte in der Restmüll-Splittinganlage beinhalten eine Zerkleinerung mittels Rotorschere, die Abtrennung der Fraktionen < 50 mm (Schwerfraktion) und > 250 mm mittels Trommelsieben sowie nachgeschaltete Eisenmetallabscheidung und Wirbelstromabscheidung für Nichteisenmetalle. Es erfolgen keine weiteren Trennschritte (z. B. Positivsortierung).



Die im Zuge der Aufarbeitung manuell aussortierten Fraktionen zur Simulation eines ofenfertigen Ersatzbrennstoffes wurden getrennt erfasst und detailliert beschrieben. Für die indirekte Ermittlung der Qualität der produzierten Gesamtmenge an heizwertreicher Fraktion wurde ein großtechnischer Verbrennungsversuch in der MVA Spittelau durchgeführt. Zur chemisch-analytischen Charakterisierung des simulierten Ersatzbrennstoffes aus Restmüll wurden insgesamt 17 unabhängige Einzelproben aufgearbeitet und ein- und mehrstufige Mischproben hergestellt. Die Mischproben wurden zur Erhebung der Varianzen durch die Stufen der Probenaufbereitung (Zerkleinerung, Probenteilung) und der Analyse herangezogen. Zur Berücksichtigung der Metallanteile in der aussortierten Fraktion wurden Sortieranalysen durchgeführt sowie Literaturdaten herangezogen – die Beiträge aus beiden Fraktionen der heizwertreichen Fraktion wurden zusammengefasst und mit den indirekt ermittelten Ergebnissen für die Metalle, Arsen, Selen, Chlor und Heizwert verglichen.

Als Grundlage für die Durchführung der Bestimmung der Gehalte an Metallen, Arsen und Selen wurden die im Rahmen des CEN/TC 343 zum Zeitpunkt der Durchführung erhältlichen Entwürfe herangezogen, die eine Analysenfeinheit von 1 mm aufbereitete Prüfprobe fordern. Mittels Varianzanalyse konnte gezeigt werden, dass die Hauptursache der Streuung in der Heterogenität der auf < 1 mm aufbereiteten heizwertreichen Fraktionen liegt (die Streuungen der Probenteilung auf höheren Ebenen sind durch die Standardabweichung bei unabhängigen Einwaagen aus der aufbereiteten Prüfprobe überlagert). Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse der Prüfproben mit Analysenfeinheit < 1 mm mit den auf Basis der auf < 500 µm aufbereiteten Prüfproben erhaltenen Ergebnisse ergab vergleichbare Mittelwerte, verbunden mit geringeren Schwankungen für Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Selen sowie vergleichbare Schwankungen bei Kobalt, Mangan, Vanadium und Zinn. Für vergleichbare heterogene Matrices wie die untersuchten aufbereiteten heizwertreichen Fraktionen sollten daher Aliquote von zumindest 1 g aufbereitete Prüfprobe eingesetzt werden, damit der Einfluss der Heterogenität verringert wird. Alternativen wären aufwändigere Aufarbeitungen durch Trennung in Fraktionen und separate Aufarbeitung der Teilfraktionen einer Probe oder die beschriebene aufwändigere weitere Aufbereitung auf < 500 µm (verbunden mit geringerem Durchsatz zur Verhinderung von zu starker Temperaturentwicklung im Zuge der Aufbereitung).

Beim Vergleich der rechnerisch gebildeten Mittelwerte und Mediane aus Einzelproben mit der „Probenahmemittelung“ durch Analyse von ein- und zweistufigen Mischproben konnten aufgrund der ermittelten hohen Standardabweichungen keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

Ein Vergleich der chemisch-analytisch erhobenen Daten (unter Berücksichtigung der aussortierten metallhaltigen Fraktionen) mit den Ergebnissen aus dem Verbrennungsversuch¹ lieferte im Durchschnitt Faktoren von 0,4 bis 1,6 für Aluminium, Arsen, Blei, Brom, Cadmium, Chlor, Kobalt, Mangan, Quecksilber, Thallium, Vanadium, Zinn und Heizwert (0,9–1,1) sowie durchschnittliche Faktoren von 2 bis 7 für Antimon (1–5), Chrom (4–5), Kupfer (3–5), Nickel (6–7) und Zink (1–4).

Die Ursache für die deutlich erhöhten Faktoren für die Metalle Chrom, Kupfer, Nickel und Zink liegt höchstwahrscheinlich in der Beeinflussung durch metallische Partikel in der Analysenprobe (geringe Einwaagen und daher Effekt der Heterogenität der Analysenprobe erkennbar – siehe auch vereinzelt auftretende sog. „Ausrei-

¹ Zur Ermittlung der Faktoren wird das Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch als Zielwert herangezogen (Basis = 1).



ßer“ und resultierende ausgeprägte Schwankungen bei Wiederholanalysen aus einer aufbereiteten Prüfprobe). Beim Heizwert konnte eine sehr gute Übereinstimmung der indirekt und direkt ermittelten Ergebnisse erzielt werden. Dies ist insofern von hoher Relevanz, da der Parameter für die Umrechnung der Schadstoffgehalte herangezogen wird.

Die Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen muss bereits bei der Herstellung ansetzen (Qualitätsmanagementsystem) und durch einheitliche Rahmenvorgaben sowie dokumentierte Vorgehensweisen im Zuge der Probenahme, Probenaufbereitung, Analyse und Bewertung begleitet werden.

Besonders zu empfehlen für die Regelung von Ersatzbrennstoffen ist das bereits im Abfallbereich für Abfallströme angewendete aufeinander abgestimmte dreistufige System von grundlegender Charakterisierung, Übereinstimmungsuntersuchung und vor Ort-Kontrolle: Im Zuge der grundlegenden Charakterisierung werden z. B. Angaben zur Quelle und Herkunft, Angaben zum Prozess und Daten zur Zusammensetzung des Materials erhoben und die typischen Gehalte und Bandbreiten von relevanten Parametern ermittelt. Auf Basis der Ergebnisse der grundlegenden Charakterisierung werden die Leitparameter und die Untersuchungshäufigkeit für die Übereinstimmungsuntersuchung festgelegt. In der Phase der Übereinstimmungsuntersuchung erfolgt eine regelmäßige Überprüfung der relevanten zu prüfenden Eigenschaften auf Basis von genormten Verfahren.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Studie kann eindeutig abgeleitet werden, dass wichtige Entscheidungen im Zusammenhang mit dem Einsatzbereich von Ersatzbrennstoffen keinesfalls auf Einzelergebnissen sondern auf einer ausreichenden Anzahl an unabhängig ermittelten Daten, die nach dokumentierten Verfahren gewonnen werden, beruhen sollten. Je heterogener die zu bewertenden Fraktionen sind, desto höherer Aufwand muss betrieben werden, damit fundierte Entscheidungen möglich sind.



SUMMARY

Within the framework of this study, a sampling scheme was developed for the characterisation of 400 t of the 50–250 mm high-calorific fraction from the residual waste splitting plant in Vienna. By manual separation of metal-containing fractions during processing, the production of a substitute fuel of furnace-ready quality from residual waste was simulated.

The aim of the study was to provide support for regulating the sampling, processing and analysis of substitute fuels. Therefore one heterogeneous high-calorific fraction was carefully selected from residual waste in order to carry out the project, so that any potential problem fields arising during processing and analysis could be illustrated and the impact of simplifications in daily laboratory practice (e.g. smaller sampling quantities, separation of foreign elements, outlier testing with heterogeneous fractions, ...) demonstrated in a comprehensive manner.

The study includes

- Processing and chemical analysis of a simulated furnace-ready substitute fuel from residual waste with practice-oriented methods, providing the statistical parameters mean value, median, 80 percentile, quartile and fluctuation margins
- Carrying out an informative sorting analysis with respect to the high-calorific fraction from residual waste combined with investigations of particle mass distribution for selected material fractions
- Determination of the quality of the output products slags and ash of a high-calorific fraction from residual waste to assess the incineration experiment at Fernwärme Wien, Vienna (KIRCHNER et al. 2005), as well as comparing chemical-analytical data on the high-calorific fraction collected in the course of the study against the results obtained indirectly from the incineration experiment
- Comparing single sample analyses, and the statistical parameters calculated thereof, against the results obtained from an analysis of one- or two-stage composite samples (“sampling average determination”)
- Determining the empirical ratios between 80 percentile and median or mean value (without the elimination of outliers)
- Overview of existing regulations, and those being currently developed, for substitute fuels (at national and European level)
- Preparing recommendations for the sampling, processing and analysis of substitute fuels in view of future regulations for substitute fuels in Austria

In the residual waste splitting plant, 98% of the input waste was residual waste delivered from the 21st and 22nd districts of Vienna. The pre-treatment steps carried out in the residual waste splitting plant include the breaking up of waste by means of rotor scissors, the separation of fractions of < 50 mm (heavy fraction) and > 250 mm by means of a rotary drum strainer, as well as downstream iron metal separation and fluidised flow separation for non-iron metals. No further separating steps (e.g. positive sorting) are carried out.

The separated fractions were collected separately and described in detail. For an indirect determination of the quality of the total amount produced of the high-calorific fraction, a large-scale incineration experiment was carried out at the waste incineration plant Spittelau in Vienna. For a chemical-analytical characterisation of the simulated substitute fuel from residual waste, a total of 17 independent single

samples were processed and one- and multi-stage composite samples produced. The composite samples were used to determine the variances in the stages of sample processing (breaking up, sample division) and analysis. In order to take into account the metal portion in the separated fraction, sorting analyses were carried out and data from the relevant literature consulted; contributions from both fractions of the high-calorific fraction were combined and compared against the results indirectly obtained for the metals as well as arsenic, selenium, chlorine and the calorific value.

To provide a basis for the determination of the contents of metals, arsenic and selenium, drafts available under CEN/TC 343 at the time of carrying out the analysis were used, requiring a grain refinement down to 1 mm of processed test samples. A variance analysis showed that the main reason for dispersion was the heterogeneity of the high-calorific fractions processed down to < 1 mm (dispersion of sample division at higher levels is superposed by the standard deviation with independent weighted samples from the processed test sample). A comparison of the results from test samples with a grain refinement of < 1 mm against the results obtained on the basis of test samples processed down to 250 μm provided comparable mean values, with lower fluctuations for antimony, arsenic, lead, cadmium, copper, selenium as well as comparable fluctuations for cobalt, manganese, vanadium and tin. For heterogeneous matrices comparable to the processed high-calorific fractions that were tested, aliquots of at least 1 g of processed test sample should thus be used in order to reduce the influence of heterogeneity. An alternative would be the more complex processing by separation into fractions and the separate processing of the partial fractions of a sample, or the more complex further processing as described to obtain 250 μm (with lower throughput in order to prevent high temperatures during processing).

When comparing the mean values and medians calculated from single samples against the “sampling average determination” by analysing one- or two-stage composite samples, no significant differences were found due to the high standard deviations that were determined.

A comparison of the data obtained by chemical analysis, while taking into account separated metal-containing fractions, against the results from the incineration experiment (basis = 1) provided average factors between 0.4 and 1.6 for aluminium, arsenic, lead, bromine, cadmium, chlorine, cobalt, manganese, mercury, thallium, vanadium, tin and the calorific value (0.9–1.1), as well as average factors between 2 and 7 for antimony (1–5), chromium (4–5), copper (3–5), nickel (6–7) and zinc (1–4).

The most likely reason for the significantly higher factors for the metals chromium, copper, nickel and zinc is the influence of metallic particles in the analysed sample (small weighted samples and thus a visible effect of the heterogeneity of the analysed sample – see also isolated “outliers” and the resulting pronounced fluctuations in the repeat analyses from a processed test sample). For the calorific value, a good correlation was achieved between the results obtained indirectly and those obtained directly. This is highly relevant since this parameter is used for the conversion of calorific value-related pollutant contents.

Quality assurance for substitute fuels must start at their production (quality management system) and be accompanied by standard overall requirements as well as documented procedures for sampling, sample processing, analysis and evaluation.



For regulating the quality assurance for substitute fuels, we particularly recommend a co-ordinated three-stage system, such as the one in use already for waste streams in the field of waste management, which includes basic characterisation, correlation test and *in situ* monitoring: Basic characterisation involves for example the collection of data on source and origin, as well as data on the process and data on the composition of the material, and the typical contents and ranges of relevant parameters. On the basis of the results from the basic characterisation, the key parameters and the test frequency for the correlation test are determined. During the correlation test phase, the relevant testing properties are regularly checked on the basis of standard procedures.

Given the results of the study, one can conclude that important decisions on the field of application for substitute fuels should on no account be based on individual results, but rather on a sufficient amount of data obtained independently and according to documented procedures. The more heterogeneous the fractions to be evaluated are, the greater the effort must be to make sound decisions possible.



1 EINLEITUNG

Auf Grund der Vorgaben der Deponieverordnung (TOC Verbot) ist die Ablagerung von organischen Abfällen verboten. In Österreich stehen zur Behandlung von Siedlungsabfällen thermische sowie mechanische und mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen zur Verfügung. Bei der Deponierung mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle muss ein Brennwert von 6.600 kJ/kg TM in Verbindung mit den Grenzwerten für Stabilitätsparameter eingehalten werden. Die im Zuge der mechanisch und mechanisch-biologischen Abfallbehandlung abgetrennten heizwertreichen Anteile finden sich vornehmlich in größeren Kornfraktionen (über 100 mm), die nach Abtrennung von Eisen (Fe) und Nichteisen (NFe)-Schrotten einer thermischen Behandlung in Verbrennungsanlagen zugeführt werden.

Ziel des Projektes ist es, eine Hilfestellung für die Regelung der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen, insbesondere Probenahme und -aufbereitung, zu geben.

Um möglichst weite Bereiche abdecken zu können, wurde für die Durchführung des Untersuchungsprogrammes eine heizwertreiche Fraktion aus Restmüll (Kornfraktion 50–250 mm) aus der Restmüll-Splittanlage Wien vorgesehen. Durch manuelle Einzelsortierung von Fe- und NFe-Metallen² aus der heizwertreichen Fraktion wurde die Herstellung ofenfertiger Ersatzbrennstoffe simuliert.

Die technischen Ziele beinhalten:

- Aufbereitung und chemische Analyse eines simulierten ofenfertigen Ersatzbrennstoffes aus Restmüll mit praxismethoden, Darstellung der statistischen Kenndaten Mittelwert, Median, 80 Perzentil, Quartile und Schwankungsbreiten.
- Erhebung der erzielbaren Qualitäten und Bandbreiten an verbrennungs- und umweltrelevanten Parametern in heizwertreichen Fraktionen aus Restmüll (Splittung ohne nachfolgende Sortierung, Worst Case-Betrachtung).
- Bewertung von Einzelprobenanalysen versus „Probenahmemittelung“ durch Gewinnung von unabhängigen Einzelproben, Herstellung von ein- und zweistufigen Mischproben und Ergebnisevaluierung.
- Auswahl von geeigneten statistischen Kenngrößen zur Charakterisierung der typischen Abfallzusammensetzung.
- Abschätzung der Probenanzahl für die Charakterisierung von heizwertreichen Fraktionen in Abhängigkeit von der geforderten Zuverlässigkeit (Präzision, statistische Aussagesicherheit).
- Verifizierung der auf Basis der chemisch-analytischen Charakterisierung erhaltenen Ergebnisse (inkl. Berücksichtigung der manuell aussortierten Anteile) durch Vergleich mit der indirekt ermittelten Abfallzusammensetzung (großtechnischer Verbrennungsversuch).

Ein kurzer Überblick über derzeitige und künftige gesetzliche Regelungen für Ersatzbrennstoffe sowohl auf nationaler als auch auf europäischer Ebene findet sich in Kapitel 2.

Projektziel

Untersuchungsgegenstand

Regelungen für Ersatzbrennstoffe

² Beschreibung der manuell vor der Zerkleinerung der heizwertreichen Fraktion aussortierten metallhaltigen Fraktionen siehe Kapitel 12.7 (Kupferlitzten, Leiterplatten, Elektronikgeräteeile, Aluminiumteile, Zippverschlüsse und Ösen, Stahlteile).



Probenahme-strategie In der vorliegenden Studie werden die konzeptiven Vorarbeiten im Rahmen der Probenahmestrategieplanung für mechanisch vorbehandelten Restmüll aus Wien dargestellt und die theoretischen Berechnungsmodelle und getroffenen Annahmen erläutert (siehe Kapitel 3).

Probenahme Die praktische Durchführung der Beprobung von heizwertreicher Fraktion 50–250 mm an drei Produktionstagen im Zeitraum Juni 2005 wird detailliert beschrieben und die notwendigen Arbeitsschritte vor Ort zur Gewinnung der Proben werden durch eine Fotodokumentation ergänzt (siehe Kapitel 4.3 und 4.4).

Sortieranalyse Zur Gewinnung von Vorinformationen über die Zusammensetzung der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm wurde eine Sortieranalyse von 1 m³ durchgeführt – die Auswertung und der Vergleich der Ergebnisse mit anderen Quellen finden sich im gegenständlichen Bericht (siehe Kapitel 8.1).

Schlacke und Asche Zur Überprüfung des realisierten Probenahmemodells wurde im Juni 2005 bei der Fernwärme Wien ein 26stündiger großtechnischer Verbrennungsversuch der im Versuchszeitraum produzierten heizwertreichen Fraktion (rd. 400 t) durchgeführt. Der ausgearbeitete Probenahmeplan für die festen Outputgüter findet sich im Anhang (siehe Kapitel 13.1). Die Aufbereitung und Analyse der Schlacke- und Aschenproben wurde im Umweltbundesamt durchgeführt. Die Messwerte und Auswertung der Proben aus dem Verbrennungsversuch werden im vorliegenden Endbericht zusammengefasst (siehe Kapitel 7).

Da heizwertreiche Restmüllfraktionen stark heterogene Stoffsysteme darstellen, können die auf Basis der Untersuchungen der heizwertreichen Fraktion erhobenen Daten – wie Variabilitäten des Materials, relevante Mindestmengen, zu berücksichtigende Probenanzahl in Abhängigkeit von der Qualität des Materials, Informationen über Variabilitäten im Zuge der Probenvorbereitung und Analyse sowie Mischprobenherstellung versus Einzelprobenanalyse – auch als Basisinformation für die Regelung der Vorgangsweise bei der Probenahme für Ersatzbrennstoffe besserer Qualitäten genutzt werden.

Varianz-komponenten Die Unsicherheiten bei der Untersuchung von Ersatzbrennstoffen resultieren aus Varianzkomponenten durch die (stoffliche) Heterogenität des Materials, durch die inhomogene Verteilung der Schadstoffe im Material, aus der Varianz bei der Probenahme sowie aus den Varianzanteilen bei Probenvorbereitung und Analyse.

Insbesondere bei heizwertreichen Fraktionen aus Restmüll stellt die Heterogenität des Materials selbst und die Anreicherung von Schadstoffen in bestimmten Stoffgruppen (z. B. Cadmium und Chlor in Kunststoffen) neben der Probenahme und Probenaufarbeitung den überwiegenden Anteil der Gesamtunsicherheit dar. Um den Einfluss der Heterogenität des Materials zu minimieren, wurden im Rahmen des Beprobungskonzeptes die Anforderungen für Mindestprobenmengen abgeschätzt und während der Beprobung realisiert.

Falls der Fundamentalfehler der Probenahme im Zuge des Probenahme- und aufarbeitungskonzeptes nicht berücksichtigt wird, resultieren Untersuchungsergebnisse, die lediglich die Heterogenität des Materials widerspiegeln, jedoch keine Aussage über Veränderungen der Qualitäten des Materials im Laufe der Zeit bieten können.

Zur Umsetzung des Probenahme- und Aufarbeitungskonzeptes in die Praxis muss vielfach eine Kompromisslösung zwischen den vorgegebenen finanziellen Rahmenbedingungen und den mit der erforderlichen Zuverlässigkeit der Ergebnisse verbundenen Kosten angestrebt werden. Die aus materialwissenschaftlicher Sicht zu



bevorzugende stoffliche Trennung von heterogenen Materialien, getrennte Aufarbeitung der Fraktionen und anschließende Rückvermischung der aufbereiteten Fraktionen zur Herstellung von Analysenproben kann in der generellen Laborpraxis nicht immer durchgeführt werden.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden daher nach Rücksprache mit dem Auftraggeber ausschließlich die Fe- und NFe-Anteile sowie (geringe) Anteile an Inertstoffen (insbes. größere Steine) zur Simulation einer ofenfertigen Ersatzbrennstoffqualität aus Restmüll separiert. Im Zuge der weiteren Probenaufbereitung vor Ort und im Labor gemäß den in Ausarbeitung befindlichen Vorgaben zur Probenaufarbeitung von heizwertreichen Fraktionen des CEN/TC 343 wurde keine weitere stoffliche Trennung zur fraktionsweisen Aufarbeitung durchgeführt.

Mittels Varianzanalyse sollte geklärt werden, welchen Anteil an der Gesamtstreuung des Untersuchungsverfahrens die Streuungen aus der Probenvorbereitung und Analyse haben. Des Weiteren wird ein Vergleich von Daten, die aus Analyse von Mischproben abgeleitet wurden, mit getrennten Analysen von Einzelproben verglichen und diskutiert, inwiefern eine Mischprobenbildung sinnvoll und möglich ist und auf welcher Ebene die Herstellung der Mischproben erfolgen sollte.

Varianzanalyse

Die Abschätzungen der erforderlichen Probenanzahl erfolgen auf Basis der für heizwertreiche Fraktionen aus Restmüll berechneten statistischen Kenngrößen (Variabilitäten, ausgedrückt durch Standardabweichung innerhalb und zwischen Tagen) in Abhängigkeit von Präzision und statistischer Aussagesicherheit (10 bis 30 % Präzision, Basis Mittelwert und 80-90 % Konfidenzintervall).

Probenanzahl

Zur Überprüfung des praktisch realisierten Beprobungskonzeptes werden die erhaltenen Daten für Aluminium, Antimon, Arsen, Blei, Brom, Cadmium, Chlor, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Quecksilber, Thallium, Vanadium, Zink, Zinn und Heizwert unter Berücksichtigung der aussortierten Metallanteile mit den indirekt ermittelten Ergebnissen des im Zuge des Projektes durchgeführten Verbrennungsversuches in der Müllverbrennungsanlage Spittelau verglichen (Input rd. 400 t heizwertreiche Fraktion, Dauer: ca. 26 Stunden).

Verifizierung des Beprobungskonzeptes



2 REGELUNGEN FÜR ERSATZBRENNSTOFFE

Das folgende Kapitel soll einen kurzen Überblick über derzeitige und künftige gesetzliche Regelungen für Ersatzbrennstoffe sowohl auf nationaler als auch auf europäischer Ebene geben. Im europäischen Vergleich konzentriert sich der Fokus auf die Länder Deutschland und Schweiz. Die Regelungen, die hier vorgestellt werden, beziehen sich ausschließlich auf Qualitätsanforderungen für Ersatzbrennstoffe und haben entweder verpflichtenden Status oder sind freiwillige Vereinbarungen. Die vorgestellten Regelungen werden im Rahmen dieser Studie nicht bewertet. Regelungen für Luftemissionen oder anlagentechnische Regelungen (z. B. Richtlinie 2000/76/EG über die Verbrennung von Abfällen) werden hier nicht beschrieben.

2.1 Nationale Regelungen

2.1.1 Positivliste für die Verbrennung von Abfällen in Anlagen zur Zementerzeugung (2001)

Ziel Die Positivliste ist eine freiwillige Selbstverpflichtung der österreichischen Zementindustrie, die zum Ziel hat, sowohl die Verbrennung von Abfällen in Form ausgewählter Ersatzbrennstoffe definierter Qualität sicherzustellen als auch den Stand der Technik für die Verbrennung von Abfällen zu beschreiben.

Geltungsbereich Jene Abfallarten, die in Zementanlagen als Ersatzbrennstoffe eingesetzt werden dürfen, werden unter Angabe der Abfallbezeichnung und der Schlüsselnummer nach ÖNORM S 2100 in Tabelle 3 dieser Vereinbarung angeführt.

Wird eine Abfallart nicht in Tabelle 3 angeführt, so ist dennoch eine Verbrennung bis maximal 10 t/a zulässig, vorausgesetzt der Abfall ist im Unternehmen angefallen. Weiters ist die Verbrennung von Abfällen erlaubt, die unerwartet (z. B. durch Kontamination in Folge eines Störfalls oder durch Unfall) anfallen, soweit die technischen und rechtlichen Voraussetzungen der Anlage geben sind.

Anforderungen Bei der Mitverbrennung von Abfällen bzw. Ersatzbrennstoffen in Zementanlagen sind die gesetzlich geregelten Emissionsgrenzwerte einzuhalten bzw. darf es zu keiner unzulässigen Schadstoffverlagerung in das Produkt kommen. Grundsätzlich dürfen nur einheitlich zusammengesetzte, schadstoffarme Abfälle mitverbrannt werden, die auch aufgrund ihrer stofflichen Zusammensetzung dazu geeignet sind. Nicht aufbereiteter Hausmüll bzw. mit Hausmüll vergleichbarer Gewerbeabfall, der nicht aufbereitet ist, darf in Zementanlagen nicht thermisch behandelt werden.



In Tabelle 3 der Regelung werden Abfallarten mit den dazugehörigen Schlüsselnummern angeführt (siehe auch Geltungsbereich). Sind für Abfallarten aus Tabelle 3 Grenzwerte in Tabelle 2 (abfallspezifische Grenzwerte) vorgesehen, müssen diese eingehalten werden. Sind keine abfallspezifischen Grenzwerte angegeben, so gelten die allgemeinen Grenzwerte für Schadstoffe aus Tabelle 1.

Abfallübernahme, Eingangs- und Qualitätskontrollen

Wie bei anderen Regelungen erfolgt bei der Eingangskontrolle eine Überprüfung der begleitenden Papiere (z. B. Abfallanalysen, Qualitätsangaben, Lieferscheine, Begleitscheine).

Es ist jede Abfalllieferung zu beproben. Um je nach Abfallart Wochen-, Monats- oder Jahreswerte bestimmen zu können, werden aus den Proben Mischproben hergestellt. Ist die Herkunft nicht gefährlicher Abfälle unbekannt, muss jede Charge einer Vollanalyse unterzogen werden.

Bei einer Erstanlieferung sind alle Parameter aus Tabelle 1 zu untersuchen. Wird aufgrund der Herkunft vermutet, dass weitere Stoffe in relevanten Mengen enthalten sind, ist eine über die Parameter der Tabelle 1 hinausgehende Untersuchung durchzuführen. Weisen Analysen von bestimmten Abfallarten nur geringe Schwankungen auf (z. B. Anfall aus einem definierten Prozess), hat eine Untersuchung mindestens einmal im Jahr zu erfolgen.

Überschreitet die angelieferte Wochenmenge bei festen Abfällen 500 t und bei flüssigen Abfällen 100 t, ist bei den Parametern Cl, Cd, Cr, Pb und Hg der Wochenwert zu bestimmen. Wird diese Wochenliefermenge nicht erreicht, ist die Untersuchung erst durchzuführen, wenn die zuvor angeführten Mengen für feste oder flüssige Abfälle erreicht werden.

Zur internen Qualitätssicherung sind Normen (z. B. ISO 9000) sinngemäß anzuwenden. Rückstellmuster gezogener Proben sind mindestens sechs Monate, Unterlagen, Analyseergebnisse und Analysenmethoden mindestens ein Jahr am Betriebsstandort aufzubewahren.

Durch eine externe befugte Fachperson oder Fachanstalt müssen einmal im Jahr die Einhaltung der vorgegebenen maximalen Schwermetallkonzentrationen, die Einhaltung der Eingangskontrolle, die Auflagen durch Bescheid und die korrekte Führung der Aufzeichnungen kontrolliert und bestätigt werden.

Für die Probenahme und Herstellung repräsentativer Proben sind die jeweils geltenden ÖNORMEN (z. B. ÖNORM Serie S 2123 Probenahmepläne für Abfälle (2003)) zu verwenden.

In der folgenden Tabelle 1 werden maximal zulässige Schadstoffgehalte für Abfälle, die in Zementanlagen als Ersatzbrennstoffe eingesetzt werden, angeführt (Tabelle 1 der Positivliste bildet allgemeine Grenzwerte, bezogen auf einen Heizwert von 25 MJ/kg, ab). Die abfallspezifischen Werte der Tabelle 2 dieser Regelung finden sich im Anhang (siehe Tabelle 115). Für alle Abfallarten (außer Altreifen) sind in Tabelle 2 dieser Vereinbarung Wochen- und Monatswerte vorgeschrieben. Bei Altreifen sind Jahresmittelwerte zu bestimmen bzw. einzuhalten.

Maximal zulässige Schadstoffgehalte



Tabelle 1: *Tabelle 1 der Positivliste: Schadstoffgehalte (Grenzwerte in mg/kg TS, bezogen auf einen Heizwert H_u von 25 MJ/kg) für brennbare Abfälle, die in Anlagen zur Zementerzeugung eingesetzt werden.*

Element	Max. Gesamtgehalte für brennbare Abfälle
	mg/kg ($H_u = 25$ MJ/kg)
Arsen	15
Antimon	5
Beryllium	5
Blei	200
Cadmium	2
Chrom	100
Kobalt	20
Kupfer	100
Nickel	100
Quecksilber	0,5
Thallium	3
Vanadium	100
Zink	400
Zinn	10
Gesamt Chlor ³⁾	1 %
Σ PCB/PCT ³⁾	50 ppm
PCDD/PCDF ⁴⁾	Insgesamt 1.000 ng I-TE/kg

³⁾ ohne Heizwertbezug

Grundsätzlich gelten die Grenzwerte aus Tabelle 1 für alle Abfälle, die nicht in Tabelle 2 angeführt sind. Hat eine Ersatzbrennstoffart einen anderen Heizwert als $H_u = 25$ MJ/kg und wird außerdem nicht in Tabelle 2 angeführt, muss die maximal zulässige Schadstoffkonzentration wie folgt neu ermittelt werden:

$$S_{neu} = \frac{S_{Tabelle}}{25} * H_{u_{neu}}$$

S_{neu} errechneter max. zulässiger Schadstoffgehalt

$S_{Tabelle}$ max. zulässiger Schadstoffgehalt lt. Tabelle 1

$H_{u_{neu}}$ Heizwert des zur Verbrennung vorgesehenen Abfalls

³⁾ Bestimmung erforderlich, wenn auf Grund der Abfallart relevant

⁴⁾ Bestimmung des PCDD/PCDF Wertes nur bei der Erstanlieferung erforderlich, wenn auf Grund der Abfallart relevant

2.1.2 In Ausarbeitung befindliche Regelung für Ersatzbrennstoffe

Derzeit werden vom Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft Regelungen für Ersatzbrennstoffe erarbeitet.

Es wird dabei eine Unterscheidung zwischen Ersatzbrennstoffen und Ersatzbrennstoffprodukten getroffen.

- Unter Ersatzbrennstoffen versteht man Abfälle, die zur Gänze oder zu einem relevanten Anteil zur Energiegewinnung eingesetzt werden und bestimmte Qualitätskriterien erfüllen.
- Ersatzbrennstoffprodukte sind Ersatzbrennstoffe, für die das Ende der Abfalleigenschaft nachgewiesen wurde.

Im Themenbereich Ersatzbrennstoff Produkte erfolgt die Erarbeitung von Fachgrundlagen für die Beurteilung des objektiven Abfallbegriffs.

Für den Abfallbereich wird mit der Richtlinie für Ersatzbrennstoffe der Stand der Technik für den Einsatz von Ersatzbrennstoffen festgelegt, der eine rechtliche Verankerung in einer Behandlungspflichtenverordnung gemäß § 65 Abs. 1 AWG 2002 folgen soll. Basis der Richtlinie für Ersatzbrennstoffe sind Grenzwerte für Ersatzbrennstoffe in Abhängigkeit von der nachfolgenden Verbrennungsanlage. Durch die Berücksichtigung der nachfolgenden thermischen Behandlungsanlage ist es möglich, die Spezifika einzelner Gruppen von thermischen Prozessen in die Festlegung von Grenzwerten für Ersatzbrennstoffe einfließen zu lassen.

Die erforderliche und nachweislich durchzuführende Qualitätssicherung besteht aus definierten Probenahmeverfahren, chemischen Analysen mit statistisch abgesicherten Probenahmen und -aufbereitungen, Angabe von Untersuchungshäufigkeiten, Einhaltung der vorgegebenen Grenzwerte und Aufzeichnungspflichten, Meldewesen und Kennzeichnung. Bei den Probenahmeverfahren, der Probenaufbereitung und den Analysen sollen zumindest die Vorgaben der CEN/TC 343 – Solid recovered fuels berücksichtigt werden.

2.2 Europäische Regelungen

2.2.1 Europa: CEN/TC 343 – Solid recovered fuels

Im Jahr 2002 erteilte die europäische Kommission dem Europäischen Komitee für Normung (CEN) ein Mandat zur Erarbeitung von Spezifikationen für den Einsatz von „Solid recovered fuels“ in Abfallverbrennungs- und Mitverbrennungsanlagen. Das langfristige Ziel ist die Schaffung eines Marktes für diese Brennstoffe unter Verwendung einheitlicher europäischer Standards. Mittelfristig sollen die Spezifikationen in ein europäisches Normungssystem übergeführt werden.

Ziel

Folgende Arbeitsgruppen wurden im Rahmen der CEN/TC 343 – Solid recovered fuels zur Erarbeitung der technischen Spezifikationen gegründet:

- WG1 – Terminology, Definitions and Description
- WG2 – Fuel Specifications, Classes and quality Assurance
- WG3 – Sampling, Sample Reduction and supplementary Test Methods
- WG4 – Physical/Mechanical Tests
- WG5 – Chemical Tests.



Geltungsbereich Bei „Solid recovered fuels“ handelt es sich um aufbereitete Brennstoffe aus festen, nicht gefährlichen Abfällen. Diese Ersatzbrennstoffe werden in Anlagen eingesetzt, die der europäischen Richtlinie 2000/76 über die Verbrennung von Abfällen unterliegen. Im Juli 2006 wurde das Dokument „Feste Sekundärbrennstoffe – Spezifikationen und Klassen“ als Vornorm ÖNORM CEN/TS 15359 veröffentlicht.

Technische Spezifikationen zur Probenahme und Probenaufbereitung von Abfällen und Berechnungen von Probenmengen wurden in der CEN/TC 343 WG3 erarbeitet. Die wichtigsten Eckpfeiler der Probenahme sollen hier kurz vorgestellt werden (Stand: August 2006).

Probenahme Grundsätzlich hängen die Probenahme bzw. das Probenahmeverfahren von der Art des zu beprobenden Materials und den örtlichen Gegebenheiten ab. Die wesentlichen Faktoren sind dabei:

- Ersatzbrennstoffart,
- Ort der Probenahme (Lastwagen, Halle, Fließband usw.),
- Grad der Heterogenität (z. B. Haushaltsabfall, sortenreine Fraktionen).

Die Proben können dabei entweder händisch oder mechanisch gezogen werden. Zur praktischen Anwendung ist das Qualitätshandbuch „Qualitätsmanagement – Besondere Anforderungen für die Anwendung bei der Herstellung von festen Sekundärbrennstoffen“ (Vornorm ÖNORM CEN/TS 15358) dieser CEN-Normungsgruppe heranzuziehen.

Probenahmeplan Nach CEN/TC 343 soll vor jeder Beprobung ein Probenahmeplan gemäß Vornorm ÖNORM CEN/TS 15442 (Entwurf) erstellt werden. In diesem Probenahmeplan sollen Probenahmeziele, die Menge des Ausgangsmaterials, die Probenahmemethode, die Anzahl der Einzelproben (Increments), die Mindestproben- und die Mindestinkrementmenge festgelegt werden. In Abhängigkeit vom Probenahmeort (z. B. Produktionshalle, Fahrzeug, Haufen) sind unterschiedliche Pläne zu erstellen. Die Anzahl der Inkremente ist je nach Entnahmetechnik (mechanisch oder manuell) und Ort der Beprobung unterschiedlich zu bestimmen. Generell ist festzuhalten, dass die Inkremente möglichst über das ganze Ausgangsmaterial verstreut genommen werden sollen, damit theoretisch jedes Teilchen die gleiche Chance hat, in der Probe zu landen.

Lot Das „Lot“ stellt die unter gleichförmigen Bedingungen produzierte Menge oder angelieferte Menge an Ersatzbrennstoffen dar (Ausgangsmenge), deren Eigenschaften zu bestimmen sind. Die maximale Menge eines Lots oder eines Sublots zur Beprobung und Charakterisierung soll nicht mehr als 1.500 t betragen. Verschiedene Verfahren für die Probenahme werden beschrieben.

Zur Entnahmetechnik führt Anhang C der Regelung verschiedene technische Hilfsmittel bzw. Methoden der Probenahme an. Es werden in diesem Anhang verschiedene Arten von Fließbändern und Schaufeln näher erklärt. Die Intervalle jeder Probenahme sind dem Qualitätshandbuch zu entnehmen.

Wie zuvor erwähnt, wird nach Bestimmung des Lots die Anzahl der Inkremente festgelegt. Werden Proben aus dem freien Fall oder vom Fließband genommen, ist zur anschließenden Bestimmung der Mindestinkrementmenge Anhang E der Regelung anzuwenden. Werden Proben hingegen von Haufen oder Fahrzeugen (z. B. Lastwagen, Schiff) genommen, ist Anhang F zur Bestimmung der Mindestinkrementmenge anzuwenden. Zur Bestimmung der Mindestprobenmenge ist Anhang D heranzuziehen. Die Mindestprobenmenge sollte niemals unter der Mindestinkrementmenge liegen.



Wurde die errechnete Probemenge hergestellt, kann diese in weiteren Schritten für die chemischen Analysen aufbereitet werden.

2.2.2 Deutschland: RAL-GZ 724, Gütesicherung Sekundärbrennstoffe (BGS 2001)

Ziel des RAL-GZ 724, Gütesicherung Sekundärbrennstoffe ist es, die Güte von Sekundärbrennstoffen zu sichern und ein Gütezeichen zu schaffen. Um die Qualitätssicherung zu gewährleisten wurden hierfür Güte- und Prüfbestimmungen erarbeitet, in denen zulässige Schwermetallgehalte und Prüfmethode angeführt werden. Weiters sind diese Bestimmungen als Vereinbarung der Marktbeteiligten gedacht und sollen nicht abfallrechtliche oder genehmigungsrechtliche Anforderungen regeln.

Ziel

Die Güte- und Prüfbestimmungen gelten für folgende Bereiche:

Geltungsbereich

- Sekundärbrennstoffe, die aus heizwertreichen Abfällen hergestellt werden,
- Sekundärbrennstoffe, die aus heizwertreichen Fraktionen nicht getrennt erfasster Abfälle aus Industrie, Gewerbe und Haushalten hergestellt werden.

Anlage 1 dieser Regelung enthält eine Liste der zur Herstellung gütegesicherter Sekundärbrennstoffe vorgesehenen Abfälle. Diese Bestimmungen gelten nicht für Sekundärbrennstoffe aus flüssigen und besonders überwachungsbedürftigen Abfällen bzw. für Brennstoffe, die aus Altholz- und Gebrauchtholzmonochargen oder aus Stoffgemischen mit überwiegenden Altholz-/Gebrauchtholzanteilen bestehen.

Brennstoffe aus Abfall, die zu gütegesicherten Sekundärbrennstoffen werden sollen, müssen in der Liste der vorgesehenen Abfälle angeführt sein (Anlage 1, RAL-GZ 724) und bestimmte Gütekriterien erfüllen (Anlage 2, RAL-GZ 724). Diese Gütekriterien können dabei je nach Einsatzbereich unterschiedlich sein.

Gütebestimmungen

Bei den Prüfbestimmungen wird zwischen einem Anerkennungsverfahren (Erstprüfung) und einem Überwachungsverfahren unterschieden. Bei beiden Verfahren werden sowohl Eigenüberwachungen vom Hersteller bzw. Aufbereiter als auch Fremdüberwachungen durch ein neutrales Prüfinstitut durchgeführt.

Prüfbestimmung

Nach FLAMME (2005) hat sich der Sekundärbrennstoffhersteller zunächst einem Anerkennungsverfahren zu unterziehen. Dieses Verfahren bezieht sich auf den Aufbereitungsprozess und auf die Qualität der Brennstoffe. Wurde das Anerkennungsverfahren erfolgreich durchgeführt, erfolgt eine kontinuierliche Überwachung.

Die Eigenüberwachung ist grundsätzlich vom Betrieb selbst durchzuführen. Sowohl der Input in eine Anlage (Eingangsmaterial) als auch der Output (erzeugte Sekundärbrennstoffe) sind zu überprüfen. Zusätzlich ist eine Mengenbilanz zu erstellen und ein Betriebstagebuch nach § 5 der deutschen Entsorgungsfachbetriebsverordnung zu führen.

Eigenüberwachung

Über den angelieferten Abfall zur Herstellung von Sekundärbrennstoffen sind folgende Aufzeichnungen zu führen:

Aufzeichnungen

- Abfallschlüssel nach EAK-Schlüssel,
- Abfallmengen,
- Herkunftsinformationen,
- Chemisch-physikalische Kenngrößen.



Für den erzeugten Sekundärbrennstoff erfolgt nach FLAMME (2005) eine lückenlose Beprobung mit Kurz- und Vollanalysen nach einem festgelegten Schema. Für jeden Betrieb wird ein individueller Probenahmeplan erstellt.

Fremdüberwachung

Ein externer Prüfer kontrolliert im Anerkennungsverfahren die technische Ausrüstung und die personellen Voraussetzungen des Betriebes. Hauptbestandteil dieser Fremdprüfung ist allerdings eine regelmäßige Untersuchung der erzeugten Brennstoffart nach Anlage 2 RAL-GZ 724.

Der Rhythmus der Fremdüberwachung ist von der erzeugten Sekundärbrennstoffmenge abhängig und ebenfalls nach Anlage 2 zu bestimmen. Die folgende Tabelle stellt die Intervalle für Fremdüberwachungen nach RAL-GZ 724 dar.

Intervalle für Fremdüberwachung

Tabelle 2: Intervalle für Fremdüberwachungen (Quelle: Anlage 2, RAL-GZ 724).

Erzeugte Sekundärbrennstoffmenge in Mg/a	Anzahl der Überwachungen
< 30.000	2
30.000 < 40.000	3
40.000 < 60.000	4
> 60.000	6

Probenahme

Nach FLAMME (2005) wurden für die Bestimmung der Parameter an die zu untersuchende Matrix angepasste Probenahme-, Probenaufbereitungs- sowie Analyseverfahren erarbeitet (vgl. Probenahme-, Probenaufbereitungs- sowie Analyseverfahren im Rahmen des RAL-GZ 724, November 2003). Labors zur Qualitätsüberwachung von Sekundärbrennstoffen nach RAL-GZ 724 müssen an einem Ringtest teilnehmen.

Die folgende Tabelle führt zulässige Schwermetallgehalte im Anerkennungs- und Überwachungsverfahren des RAL-GZ 724 an (Stand 2005).

**Grenzwerte für
Schwermetalle
gemäß RAL-GZ 724**

Tabelle 3: Zulässige Schwermetallgehalte im Anerkennungs- und Überwachungsverfahren des RAL-GZ 724 (FLAMME 2005).

Parameter	Einheit	Schwermetallgehalt			
		Medianwert		„80 Perzentil“-Wert	
Cadmium	mg/kg TS	4		9	
Quecksilber	mg/kg TS	0,6		1,2	
Thallium	mg/kg TS	1		2	
Arsen	mg/kg TS	5		13	
Kobalt	mg/kg TS	6		12	
Nickel	mg/kg TS	25 ¹⁾	80 ²⁾	50 ¹⁾	160 ²⁾
Antimon	mg/kg TS	50		120	
Blei	mg/kg TS	70 ¹⁾	190 ²⁾	200 ¹⁾	– ³⁾
Chrom	mg/kg TS	40 ¹⁾	125 ²⁾	120 ¹⁾	250 ²⁾
Kupfer	mg/kg TS	120 ¹⁾	350 ²⁾	– ³⁾	– ³⁾
Mangan	mg/kg TS	50 ¹⁾	250 ²⁾	100 ¹⁾	500 ²⁾
Vanadium	mg/kg TS	10		25	
Zinn	mg/kg TS	30		70	

¹⁾ Für Sekundärbrennstoff aus produktionsspezifischen Abfällen.

²⁾ Für Sekundärbrennstoff aus den heizwertreichen Fraktionen von Siedlungsabfällen.

³⁾ Festlegung erst bei gesicherter Datenlage aus der Sekundärbrennstoffaufbereitung.

⁴⁾ Die o. g. Schwermetallgehalte sind gültig ab einem Heizwert H_{uTS} von ≥ 16 MJ/kg für heizwertreiche Fraktionen aus Siedlungsabfällen und ab einem Heizwert H_{uTS} von ≥ 20 MJ/kg für produktspezifische Abfälle. Bei Unterschreitung dieser Heizwerte sind die o. g. Werte entsprechend linear abzusenken, eine Erhöhung ist nicht zugelassen.

Folgende Änderungen gegenüber den Schwermetallgrenzwerten des RAL-GZ 724 mit Stand 2001 sind festzustellen:

- Antimon: Erhöhung des Grenzwertes auf 50 mg/kg TS (Median) bzw. auf 120 mg/kg TS (80 Perzentil).

Begründung: Erfahrungen der Qualitätssicherung haben gezeigt, dass bei der Auswertung und dem Vergleich aktueller Sekundärbrennstoffanalysen mit älteren Daten eine Abhängigkeit der Messergebnisse von der angewandten Aufschlussmethode zu erkennen ist. Beim Königswasser-Druckaufschluss ergibt sich ein ca. 100%iger Mehrbefund gegenüber dem Salpetersäure-Druckaufschluss. Aus diesem Grund wurden bei Antimon, unter Anwendung des Königswasser-Druckaufschlusses, die Werte in der Gütesicherung für Sekundärbrennstoffe erhöht (FLAMME 2005).

- Beryllium, Selen, Tellur: Werden bei der zukünftigen Güteüberwachung nicht mehr berücksichtigt.

Begründung: Bei diesen Parametern wurde festgestellt, dass 85 % der ausgewerteten Fälle unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Damit wurde deutlich, dass sie in Sekundärbrennstoffen gemäß der Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e.V. nicht relevant sind (FLAMME 2005).



2.2.3 Schweiz: Richtlinie – Entsorgung von Abfällen in Zementwerken (BUWAL 1998, revidierte Positivliste Stand Mai 2003)

Ziel In dieser Richtlinie wird festgelegt, welche Abfälle grundsätzlich in Zementanlagen eingesetzt werden dürfen. Die eingesetzten Abfälle können zu unterschiedlichen Zwecken verwendet werden: als Brennstoff (Hauptfeuerung oder Zweitfeuerung), Rohmehlersatzstoff, Zumahlstoff und Betriebshilfsstoff.

Geltungsbereich Die als Brenn- und Rohstoffe zugelassenen Abfälle werden in einer Positivliste (Anhang I) angeführt, unter Angabe abfallspezifisch unterschiedlicher Grenzwerte für Schwermetallgehalte. Handelt es sich um Sonderabfälle nach Verordnung über den Verkehr mit Siedlungsabfällen (VVS)⁵, sind zusätzliche Anforderungen nach Abschnitt 5 dieser Regelung einzuhalten, wie z. B. Herkunftsbeschränkungen für die eingesetzten Abfälle und Begrenzungen für organisch gebundene Halogene bzw. PCB/PCT.

Abfälle, die nicht in der Positivliste aufscheinen, müssen die Schadstoffgehalte der Richtwerte in Tabelle 1 dieser Regelung einhalten, damit sie in Zementanlagen eingesetzt werden können. Bei Sonderabfällen nach VVS gelten, wie schon zuvor, die Anforderungen nach Abschnitt 5.

Anforderungen Grundsätzlich dürfen nur einheitlich zusammengesetzte, schadstoffarme Massenabfälle aus Industrie und Gewerbe, die aufgrund ihrer stofflichen Zusammensetzung dazu geeignet sind (insbesondere wenn die Qualität mit jener von primären Brenn- oder Rohstoffen vergleichbar ist), in Zementanlagen eingesetzt werden. Siedlungsabfälle, nachträglich aussortierte Fraktionen aus Siedlungsabfall sowie Abfälle, deren Herkunft, Materialeigenschaften, chemisch-physikalisches Verhalten und chemische Zusammensetzung mit Siedlungsabfällen vergleichbar sind, dürfen nicht eingesetzt werden, außer sie sind in der Positivliste (Anhang I) angeführt.

Stark schadstoffhaltige Abfälle und problematische Abfälle nach VVS (Ausnahmen für Anforderungen an schadstoffhaltige Abfälle und problematische Abfälle werden in Abschnitt 3 dieser Richtlinie angeführt) bzw. Abfälle, die die Sicherheit oder den Betrieb eines Zementwerkes gefährden oder deren Einsatz zu einer Zusatzbelastung für die Umwelt führt, dürfen nicht in Zementanlagen eingesetzt werden.

Der Mengendurchsatz von Abfällen ist nötigenfalls zu beschränken, wenn als Folge des Einsatzes von Abfällen die Schadstoffgehalte im Klinker oder Zement die Richtwerte in Tabelle 2 überschreiten oder die Konzentration bestimmter Stoffe (Be, Cd, Hg und Tl) wesentlich erhöht wird (siehe Abschnitt 4.1 der Richtlinie).

Einsatz von Abfällen Voraussetzung für den Einsatz von Abfällen ist, dass qualifiziertes Personal und entsprechende technische Einrichtungen für Eingangskontrollen, Zwischenlagerung und Abfalleinsatz vorhanden sind. Durch Messungen und Stoffflussberechnungen ist sicherzustellen, dass die Anforderungen an die Abluftqualität (Abschnitt 4.2 der Richtlinie) sowie an die Qualität des Klinkers bzw. Zements in Bezug auf Schadstoffgehalte (Richtwerte in Tabelle 2 der Richtlinie) eingehalten werden.

⁵ Verordnung vom 12. November 1986 über den Verkehr mit Siedlungsabfällen (VVS), SR 814014.



Es sind Eingangskontrollen inklusive chemischer Analysen durchzuführen, um den Anforderungen dieser Richtlinie bzw. den Auflagen der einzelnen Kantone zu entsprechen. In Bezug auf die eingesetzten Abfälle sind Aufzeichnungen über Herkunft, Art, Menge, Zusammensetzung und Analyseergebnisse der Eingangskontrollen zu führen.

In der folgenden Tabelle werden die maximal zulässigen Schadstoffgehalte angeführt, die brennbare Abfälle sowohl heizwertunabhängig als auch bezogen auf einen Heizwert von 25 MJ/kg einhalten müssen (sofern nicht in der Positivliste angeführt). Es wird dabei nicht die vollständige Tabelle der Schweizer Richtlinie angeführt, sondern nur die Kolonne A für brennbare Abfälle (Kolonne B dieser Tabelle führt Grenzwerte für Abfälle an, die als Rohmehlersatz dienen, Kolonne C enthält Grenzwerte für Abfälle, die als Zuschlagstoffe bei der Herstellung von Portlandzement dienen). Nach den Erläuterungen zur Tabelle 1 dieser Richtlinie verändern sich die zulässigen Schwermetallkonzentrationen proportional, wenn der Heizwert des Abfalls nicht bei 25 MJ/kg liegt.

Grenzwerte für Schadstoffe in Abfällen

Tabelle 4: Auszug aus Tabelle 1 der BUWAL-Richtlinie – Richtwerte für Schadstoffgehalte in Abfällen, die nicht in der Positivliste angeführt werden (Kolonne A).

Element	Richtwerte [mg/kg als Trockensubstanz]	
	Kolonne A für brennbare Abfälle	
	mg/MJ	mg/kg (bei 25 MJ/kg)
Arsen	0,6	15
Antimon	0,2	5
Barium	8	200
Beryllium	0,2	5
Blei	8	200
Cadmium	0,08	2
Chrom	4	100
Kobalt	0,8	20
Kupfer	4	100
Nickel	4	100
Quecksilber	0,02	0,5
Selen	0,2	5
Silber	0,2	5
Thallium	0,12	3
Vanadium	4	100
Zink	16	400
Zinn	0,4	10
TOX ⁶ , org. Stoffe	Kein allgemeiner Richtwert	

⁶ TOX Total organic halogens



2.3 Zusammenfassung und Vergleich

Die folgende Tabelle stellt eine vergleichende Übersicht der zuvor beschriebenen, unterschiedlichen Ersatzbrennstoffregelungen dar. Von der Österreichischen bzw. Schweizer Regelung wurden die allgemeinen Tabellen (Tabelle 1 beider Regelungen) herangezogen. Weiters wird angegeben, ob eine Probenahme vorgeschrieben wird bzw. ob die Regelung verpflichtend oder freiwillig ist.

Tabelle 5: Vergleich der zulässigen Schwermetallkonzentrationen im Abfall in verschiedenen Regelungen.

Element	Positivliste (Ö) Tabelle 1	BUWAL Tabelle 1	RAL-GZ 724 Median	
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	
Arsen	15	15	5	
Antimon	5	5	50	
Barium		200		
Beryllium	5	5		
Blei	200	200	70	190
Cadmium	2	2	4	
Chrom	100	100	40	125
Kobalt	20	20	6	
Kupfer	100	100	120	350
Mangan	-	-	50	250
Nickel	100	100	25	80
Quecksilber	0,5	0,5	0,6	
Selen		5		
Silber		5		
Thallium	3	3	1	
Vanadium	100	100	10	
Zink	400	400		
Zinn	10	10	30	
Status	freiwillig	verpflichtend	freiwillig	
Probenahme	Verweis auf gültige Normen	Keine Angaben	Eigene Regelung	

Die Grenzwerte von RAL-GZ 724 sind nur bedingt vergleichbar, da hier Medianwerte angegeben sind. Besser vergleichbar sind die Werte der Regelungen aus Österreich und der Schweiz. Hier fällt auf, dass die zulässigen Schadstoffgehalte bei einem Heizwert von 25 MJ/kg überall gleich sind. In Tabelle 1 der österreichischen Regelung müssen allerdings weniger Parameter bestimmt werden.



3 VERSUCHSPLANUNG – HEIZWERTREICHE FRAKTION

Im Zuge der Konzepterstellung für den Probenahmeplan wurden Recherchen zu vorhandenen Daten für technologische und umweltrelevante Parameter in heizwertreichen Fraktionen aus Restmüll durchgeführt. Die zum Zeitpunkt der Versuchsplanung für die Probenahme von heizwertreichen Fraktionen aus Restmüll der Restmüll-Splittanlage Wien vorhandenen Entwurfsvorlagen „Heizwertreiche Abfallfraktionen aus der mechanischen Abfallbehandlung (MA) und der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung“ (PROCHASKA et al. 2004 a) und „Stoffbilanzen mechanisch-biologischer Anlagen zur Behandlung von Restmüll“ (SKUTAN & BRUNNER 2006) wurden im Hinblick auf das Vorhaben und zur Berücksichtigung noch zu klärender Aspekte ausgewertet.

Während in PROCHASKA et al. (2004 a) Schwerpunkt auf die Aufarbeitung und Analyse von drei aus Sichtweise der Probenahmestrategie gleichwertigen Mischproben der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm der Restmüll-Splittanlage Wien gelegt wurde (Parameter Glühverlust, Heizwert, Chlor, Schwermetalle, Aluminium, Schwefel, Arsen, PCB – Versuchszeitraum 18., 20., 23. und 24. Juni 2003), wurden in SKUTAN & BRUNNER (2006) fünf Einzelproben und fünf Mischproben der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm aufwändig zur Analysenprobe aufbereitet und auf eine eingeschränkte Anzahl an Parametern (Gesamtkohlenstoff, Stickstoff, Aluminium, Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen, Nickel, Blei und Zink – Versuchszeitraum 20. Juni 2003–27. Juni 2003) analysiert.

Aussagen zur erwarteten Repräsentativität und Zuverlässigkeit (systematische und zufällige Abweichung) der Ergebnisse in Abhängigkeit vom gewählten Beprobungs- und Aufarbeitungsschema wurden ausschließlich für die Parameter Aluminium, Cadmium, Blei und Quecksilber durch Vergleich mit den indirekt ermittelten Ergebnissen aus Bilanzierung des Verbrennungsversuches (Input heizwertreiche Fraktion) abgeleitet. Im Rahmen der Stoffbilanzen (SKUTAN & BRUNNER 2006) wurden für den eingeschränkten Parameterumfang theoretische Betrachtungen und Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt.

Die Auswertung der vorhandenen Ergebnisse zeigte nachfolgende offene Fragen auf, die in der Versuchsdurchführungsplanung mitbehandelt werden sollten:

Offene Fragen

- Ergibt die Analyse von Mischproben aus n Einzelproben vergleichbare Ergebnisse mit berechneten Mittelwerten aus n unabhängig aufbereiteten und analysierten Einzelproben (bei heterogenen Materialien wie heizwertreiche Fraktionen aus Restmüll)?
- Auf welcher Ebene müssen die Mischproben hergestellt werden? Ergibt die Analyse von Mischproben, die direkt aus n Einzelproben hergestellt wurden, vergleichbare Ergebnisse mit zweistufig hergestellten Mischproben, die aus Tagesmischproben hergestellt wurden?
- Welche statistischen Kenngrößen erscheinen für die Bewertung von heterogenen Fraktionen wie heizwertreichen Fraktionen aus Restmüll geeignet?
- Welche Probleme sind bei der praxisgerechten Aufarbeitung zur Analysenprobe bis zu einer in der Praxis für derartige Materialien üblichen Korngröße von rd. 1 mm im Zuge der Ergebnisbewertung zu erwarten? (übliche Einwaagen für Mikrowellenaufschlussgeräte rd. 0,3 g).



Verifizierung der Probenahme- und Aufarbeitungsstrategie

- Ermittlung des Quecksilbergehaltes in heizwertreichen Fraktionen aus Restmüll mit deutlich niedrigeren Bestimmungsgrenzen als 0,2 mg/kg TM – geplante Bestimmungsgrenze für das Projekt: 0,02 mg/kg TM.

Die Bestimmung der Zuverlässigkeit der Untersuchungsergebnisse, die nach einem möglichst statistisch abgesicherten Beprobungskonzept unter Berücksichtigung der Anforderungen aus der täglichen Laborpraxis erhalten werden, soll unter Berücksichtigung der zur Simulation eines aufbereiteten ofenfertigen Ersatzbrennstoffes aus Restmüll aussortierten Fraktionen durch Verwendung von Abschätzungen und Literaturdaten über einen großtechnischen Verbrennungsversuch für umwelt- und verbrennungsrelevante Parameter erfolgen (Aluminium, Schwermetalle, Arsen, Selen, Chlor, Brom, unterer Heizwert).

Da die Festlegung eines aussagekräftigen Untersuchungszeitraumes per Konvention erfolgen muss, wurden zumindest drei bis fünf Produktionstage für die heizwertreiche Fraktion veranschlagt. Um den Fundamentalfehler der Probenahme für ein derart heterogenes Material zu berücksichtigen, wurden für sämtliche Stufen der Probenahme und Aufarbeitung theoretische Berechnungen durchgeführt und entsprechend den Möglichkeiten im Zuge der Probenahme realisiert.

In nachfolgenden Punkten werden die Details betreffend die Formulierung der technischen Ziele für die Umsetzung, bezugnehmend auf die Zielvorgaben und zu berücksichtigenden offenen Fragen erläutert.

Die technischen Details beinhalten:

- Auswahl der Gesamtmenge und Teilmenge des zu charakterisierenden Materials,
- Auswahl der Probenahmestelle und Probenahmetechnik,
- Festlegung der Mindestmenge der Einzelproben und Mindestmenge an Mischproben sowie Probenanzahl zur Realisierung der Zielvorgaben,
- Probenahmemuster (Verteilung der Proben innerhalb der Gesamtmenge),
- Aufbau zur Gewinnung von ein- und zweistufig hergestellten Mischproben und getrennten Einzelproben,
- Versuchsaufbau für eine „kleine Varianzanalyse“ zur Gewinnung von Erstinformationen betreffend Beiträge von Heterogenität, Probenahme, Probenvorbereitung und Analyse.

3.1 Festlegung des Untersuchungsmaßstabs des zu charakterisierenden Materials

Aufgrund der Gegebenheiten am Probenahmeort der Restmüll-Splittanlage Wien der MA 48 und unter Berücksichtigung der Transportlogistik betreffend Durchführung eines Verbrennungsversuches bei der Fernwärme Wien an den Revisionstagen im Juni 2005 wurden in Vorgesprächen und in Abstimmung mit dem Auftraggeber drei bis fünf Produktionstage heizwertreiche Fraktion als zu charakterisierende Gesamtmenge für das gegenständliche Projekt festgelegt. Als Teilmengen wurden „Tagesproduktionsmengen“ definiert – die kleinste Teilmenge zur Informationsgewinnung wurde durch einen Bandabschnitt (im Zuge des Bandstopps zur Probenahme über einen Notaustrag vollständig zu erfassen) repräsentiert. Das Vorliegen einer zufälligen Verteilung von Metallen, Störstoffen und stofflichen Fraktionen in-



nerhalb der Mengen der zu erfassenden vollständigen Bandabschnitte für die Umsetzung der Probenahme wurde postuliert und ist nach Vorliegen der Analyseergebnisse bzw. Störstoffverteilungsauswertung zu überprüfen.

3.2 Probenahmestelle und Probenahmetechnik

Die Produktion der heizwertreichen Fraktion bei der Restmüll-Splittanlage Wien erfolgte in zwei Linien – zur Erfassung des Materials aus beiden Linien und zum Erhalt von Einzelproben, die die Eigenschaften des zu charakterisierenden Materials möglichst gut wiedergeben können, wurde für die Realisierung des Projektes eine Beprobung vom stillgelegten Förderband festgelegt. Die Beprobung sollte nach einem systematischen Muster erfolgen – pro Bandstopp sollte etwa die gleiche Probenmenge gezogen werden. Um eine gegenseitige Beeinflussung von nacheinander gezogenen Proben zu verhindern und einen stationären Betrieb gewährleisten zu können wurden Produktionsintervalle von zumindest 40 Minuten zwischen den Bandstopps für die Probenahme veranschlagt.

3.3 Mindestprobenmenge

Nachfolgend werden die Grundlagen und Randbedingungen für die theoretische Berechnung der Einzelprobenmenge und Mindestprobenmenge für die Mischprobe für die ausgewählten Leitparameter erläutert.

Auswahl der Leitparameter

- Heizwert – Vertreter für relativ homogen über die Einzelpartikel des zu charakterisierenden Materials verteilte Elemente und Parameter.
- Chlor – Vertreter für einige Prozent Schadstoffträgerpartikel im zu charakterisierenden Material.
- Cadmium – Vertreter für nur vereinzelte Schadstoffträgerpartikel im zu charakterisierenden Material (Promillebereich).

Leitparameter

Nachstehende Berechnungsformel für die Mindestmenge der Probe in Abhängigkeit von der Korngröße, Partikeldichte, Korngrößenverteilung und den Anteilen der Partikel mit bestimmter Charakteristik dient lediglich zur Abschätzung der Größenordnung von Probenmassen, damit der Fundamentalfehler der Probenahme aufgrund der Heterogenität des Materials selbst nicht zu groß wird. Die Formel setzt voraus, dass während der Probenvorbereitung keine systematischen Fehler eingebracht werden.



Für die Anwendung der Formel auf heizwertreiche Fraktionen, die zumeist flächige Partikelform aufweisen, wird ein Formfaktor mit aufgenommen.

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

Gleichung 1: Mindestprobenmenge – Berechnungsformel basierend auf CEN/TC 292 (Modifizierung für heizwertreiche Fraktion: Aufnahme des Formfaktors).

M_{sam} Mindestmenge Probe, in g

f Formfaktor (hier: Modellierung „Quader“ für Plättchenform, Folienanpassung statt Kugelform bei einem nominellen Größtkorn von 250 μm ergibt einen Formfaktor zwischen 0,05 und 0,06).

Es ist zu beachten, dass sich der Formfaktor bei zunehmender Korngrößenreduktion (z. B. im Zuge der Aufarbeitung) dem Wert 1 annähert.

D_{95} 95 Perzentil („nominelles Größtkorn“), in μm .

δ Partikeldichte, in g/cm^3 (Richtwert lt. CEN/TC 292: 2,6 g/cm^3 (Boden); für Kunststoffe wird die Partikeldichte im Rahmen der Studie auf Basis der Massenanteile am durchschnittlichen Pro-Kopf-Verbrauch an Kunststoffen ermittelt: hier 1,1 g/cm^3).

g Korrekturfaktor für Korngrößenverteilung, (zwischen 0,25 und 1; hier 0,25 für eine breite Korngrößenverteilung).

p Anteil der Partikel mit bestimmter Charakteristik, [m/m], Richtwert lt. CEN/TC 292 p = 0,02 ; Richtwert lt. CEN/TC 343 p = 0,1 (für gegenständliches Projekt werden folgende Abschätzungen für die Leitparameter verwendet – vgl. PROCHASKA et al. 2004 a).

Leitparameter Heizwert: p = 0,1

Leitparameter Chlor: p = 0,02

Leitparameter Cadmium: p = 0,002.

CV angestrebter Variationskoeffizient (Fundamentalfehler der Probenahme) (Richtwert lt. CEN/TC 292 und CEN/TC 343: CV = 0,1).

Randbedingungen für Gleichung 1

Gleichung 1 geht grundsätzlich von gleichartigen runden Partikeln aus. Über den Partikeldurchmesser (Annahme: rund) wird ein Kugelvolumen ermittelt und über die Partikeldichte erfolgt die Berechnung der Partikelmasse (1 Partikel). Über den Binomialteil der Formel wird die Partikelmasse mit der Partikelanzahl multipliziert, die den Anteil der Partikel mit bestimmter Charakteristik mit berücksichtigt.

Zur Ableitung des Binomialteiles wird die Formel für die Berechnung des Variationskoeffizienten benötigt.

$$E(X) = np$$

Gleichung 2: Erwartungswert der Binomialverteilung.



$$V(X) = \sigma^2 = np(1 - p)$$

Gleichung 3: Varianz der Binomialverteilung.

$$S(X) = \sigma = \sqrt{np(1 - p)}$$

Gleichung 4: Standardabweichung der Binomialverteilung.

$$CV = \sigma / E(X) = (np(1 - p))^{1/2} / np = ((1 - p) / np)^{1/2}$$

Gleichung 5: Berechnung des Variationskoeffizienten.

Umformung von Gleichung 4 ergibt:

$$n = (1 - p) / (CV^2 p)$$

Gleichung 6: Berechnung der Anzahl (Partikel).

E(X) Erwartungswert (Binomialverteilung), hier „Schätzer“ für den Mittelwert

V(X) Varianz

S(X) Standardabweichung

n Anzahl

p Anteil der Partikel (Teilchen) mit bestimmter Charakteristik

Richtwert lt. CEN/TC 292: p = 0,02

(Richtwert lt. CEN/TC 343: p = 0,1)

(1 – p) (Rest-)Anteil der Partikel (Teilchen) ohne bestimmte Charakteristik

CV Variationskoeffizient (Fundamentalfehler der Probenahme)

Beispiel: Grundsätzlich wäre die Gleichung bestens anwendbar für die Beprobung einer binären Mischung aus Kugeln, die aus gleich dimensionierten schwarzen und weißen Kugeln gleicher Art bestünde. Angenommen es wären durchschnittlich 10 % schwarze Kugeln zufällig verteilt in der binären Mischung enthalten, und die Fragestellung würde lauten „Wie viele Kugeln bzw. wie viel g Probe muss ich für die Analysen ziehen, damit der Fundamentalfehler meiner Probenahme mit Hauptaugenmerk auf schwarze Kugeln unter 10 % liegt?“.

Bei Kugeln mit 1 cm Durchmesser, einem Anteil von 10 schwarzen/100 Kugeln und einer Partikel(Kugel)dichte von 1 g/cm³, g = 1 aufgrund der Voraussetzung, wäre die richtige Antwort: 471 g oder 900 Kugeln (eine Kugel hätte unter den angegebenen Bedingungen 0,52 g).

**Randbedingungen
für die Anwendung
der Gleichung 1**



Praxisanwendung

Aus den optimalen Voraussetzungen zur Anwendung der Gleichung 1 und den tatsächlich vorliegenden Partikelverteilungen, Partikelformen, mittleren Partikeldichten etc. in der Praxisanwendung (hier: heizwertreiche Fraktion aus Restmüll, extrem heterogene Zusammensetzung betreffend Schwermetalle wie Cadmium, Kupfer, ...) ergibt sich der „größenordnungsmäßig, abschätzende“ Charakter der auf Basis der Gleichung berechneten Probenmenge. Die resultierenden Abschätzungen der Probenmassen in Abhängigkeit vom tolerierbaren Fundamentalfehler setzen voraus, dass im Zuge der Probenaufbereitung bis zur Analysenlösung gewährleistet ist, dass jedes Teilchen theoretisch die gleichen guten Zerkleinerungseigenschaften aufweist – systematische Fehler, wie z. B. Anreicherung von einigen Stoffen in gewissen Korngrößen werden in der Gleichung nicht mitberücksichtigt.

Die Aufarbeitung umfasst üblicherweise mehrere sequenzielle Stufen der Korngrößenzerkleinerung und nachfolgende Probenhomogenisierung und -teilung. Zur Abschätzung des Einflusses der Probenmengen auf den Fundamentalfehler der Probenahme bezogen auf die „zerkleinerte, homogenisierte“ Probenteilfraktion kann Gleichung 1 umgeformt werden – dadurch können relevante Einflussgrößen für die Stufen der Probenaufbereitung bis zur Analysenprobe erkannt werden.

Eine alternative Möglichkeit zur Bestimmung der Streuung in Abhängigkeit von der Probenmasse nach findet man in SKUTAN & BRUNNER (2006). Inputgrößen für die Formel sind Schadstoffträgerpartikelmassen, Anteil der Schadstoffträger (Massenanteil der Schadstoff-Trägerpartikel) sowie die Frachtbeiträge einzelner Träger für den betreffenden Leitparameter.

Theoretische Mindestprobenmengen

Die Abschätzung der theoretischen Mindestprobenmengen, bezogen auf eine heizwertreiche Fraktion aus Restmüll (50–250 mm) für die Leitparameter nach Gleichung 1 ergibt:

- Heizwert rd. 100 kg Mischprobe (rd. 1 m³),
- Chlor rd. 600 kg Mischprobe (rd. 6 m³),
- Cadmium rd. 6.000 kg Mischprobe (rd. 60 m³).

Für die Planung der Probenahme wurden 24 Stichproben pro Tag zu je 50 kg (etwa 250 l/Stichprobe bei einer Schüttdichte von rd. 200 kg/m³ vorgesehen). Die Gesamtmenge der Mischprobe 50–250 mm (für Aufarbeitung und Analyse) laut Planung beträgt rd. 1.200 kg.

Praktische Umsetzung

Zur Umsetzung in die Praxis muss ein Kompromiss zwischen Aufwand und erforderlicher Qualität der Ergebnisse gefunden werden:

Geplante Mindestprobenmengen und Fundamentalfehler auf Ebene der Probenahme

Die Berechnung ergibt bei den geplanten, noch realisierbaren Probenmengen pro Mischprobe von rd. 1.200kg (24 Stichproben zu je 50 kg) Beiträge zum Fundamentalfehler der Probenahme auf erster Ebene von rd. 20 % bei Cadmium und rd. 10 % bei Chlor und Heizwert – eine Realisierung von rd. 120 kg pro Mischprobe ergäbe Beiträge zum Fundamentalfehler der Probenahme auf erster Ebene von rd. 70 % bei Cadmium, rd. 20 % bei Chlor und rd. 10 % beim Heizwert.



3.4 Probenahmemuster

Als Probenahmemuster wurde eine möglichst gleichmäßige, systematische Verteilung über die Produktionsmenge an heizwertreicher Fraktion vorgesehen.

3.5 Mischproben und Einzelproben

Für die Charakterisierung der heizwertreichen Fraktion wurden ein- und zweistufige Mischproben zur Abbildung der Produktionsqualität eines Tages und zur Abbildung der Produktionsqualität einer Woche vorgesehen. Zur Erfassung der Variabilität innerhalb einer Tagesproduktion sollten 12 Einzelproben getrennt aufbereitet werden.

3.6 Aufarbeitung vor Ort

Die Gesamtmenge der Mischproben (Fraktion: simulierter Ersatzbrennstoff aus Restmüll) und die Proben für die Bestimmung der Variabilität innerhalb eines Tages sollten zweistufig mittels Doppelwellenzerkleinerer auf eine Korngröße von rd. 30 mm aufbereitet werden.

Probenteilungen dürfen im Zuge der Aufarbeitung erst nach Homogenisierung auf einer Plane durch mehrfaches Umschaufeln und anschließender Teilung mittels fraktioniertem Schaufeln und nachfolgender zufälliger Auswahl von Teilproben erfolgen. Da der Doppelwellenzerkleinerer nicht als Mischaggregat dienen kann sind zur Vermeidung von möglichen systematischen Fehlern im Zuge der vor Ort-Aufarbeitung keine Probenteilungen unmittelbar beim Auswurf des Zerkleinerers vorgesehen.

3.7 Versuchsaufbau für eine „kleine Varianzanalyse“

Zur Erfassung der Varianzen im Zuge der Probenaufarbeitung bis zur unabhängigen Analysenprobe wurde eine Probenteilung der auf < 30 mm vorzerkleinerten Mischproben vor Ort und die getrennte Aufarbeitung der Proben im Labor nach nachfolgender Abbildung vorgesehen.

Es ist zu beachten, dass aufgrund der vorgegebenen Rahmenbedingungen wenig Freiheitsgrade für die Durchführung der Varianzanalyse vorhanden sind und deshalb lediglich Abschätzungen von Größenordnungen möglich sein werden. Grundsätzlich sollten über 20 (besser 50) „gleich qualifizierte“ Parallelproben in der obersten Ebene für quantitative Abschätzungen der Varianzanteile auf die u. a. Weise aufbereitet und analysiert werden – die hohe Probenanzahl für die Varianzanalyse konnte jedoch aufgrund der Vorgaben im Hinblick auf Personal- und Zeitressourcen nicht realisiert werden.

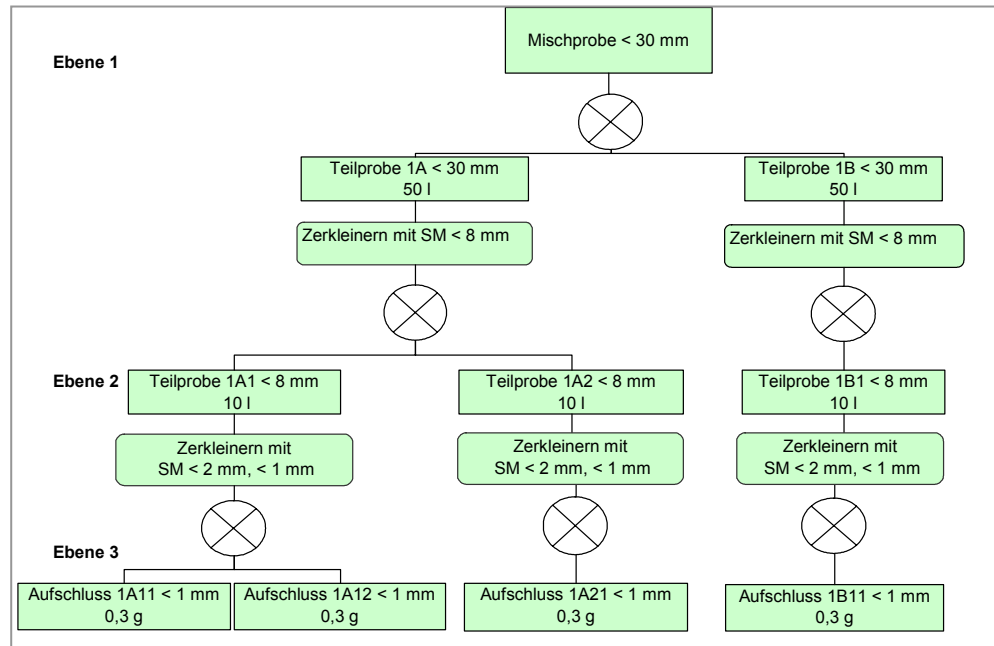


Abbildung 1: Aufbau zur Varianzanalyse von Probenvorbereitung und Analyse⁷.

Für Analysenmethoden, die Einwaagen unter 0,3 g Probenmaterial erforderten (Heizwert, Chlor, CHN-Analyse) wurde eine weitere Zerkleinerung der < 1 mm-Fractionen mittels Rotorschneidmühle vorgesehen.

Ein Beispiel zur Berechnung der Varianzkomponenten mit Simulationsdaten für Chlor wird in Kapitel 12.2 gemäß NT ENVIR 004 (1996) dargestellt.

3.8 Probenahmeplan

Der Probenahmeplan für die Beprobung der heizwertreichen Fraktion mit den aktuellen Anpassungen nach den Gegebenheiten vor Ort wird in Kapitel 12.1 dargestellt.

⁷ SM Abkürzung für Schneidmühle SM 2000



4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG – HEIZWERTREICHE FRAKTION

4.1 Untersuchungsgegenstand

Als Untersuchungsgegenstand wurde seitens der MA 48 eine Wochenanlieferung vorbehandelten Restmülls aus Wien, Siebschnitt 50–250 mm verarbeitet. Die genehmigte Jahreskapazität der Restmüll-Splittinganlage Wien beträgt 250.000 t/a. Die Vorbehandlungsschritte in der Splittinganlage umfassen eine Zerkleinerung mittels Rotorschere, die Abtrennung der Fraktionen < 50 mm sowie > 250 mm mittels Siebtrommeln und eine nachgeschaltete Eisenmetallabscheidung (Fe) mittels Magnetabscheider sowie eine Wirbelstromabscheidung für Nichteisenschrotte (NFe) (siehe Kapitel 4.2, Anlagenschema). Es erfolgen keine weiteren Trennschritte (z. B. Positivsortierung).

Heizwertreiche Fraktion

Bei der Aufgabe von Hausmüll fallen 42 % heizwertreiche Fraktion 50–250 mm, 47 % Schwerfraktion < 50 mm, 6,9 % heizwertreiche Fraktion > 250 mm sowie 4,1 % Fe-Schrott und 1,4 % NFe-Schrott an (SKUTAN & BRUNNER 2006).

Die Abscheideleistung der Anlage, bezogen auf Eisenmetalle, beträgt laut Vorgesprächen beim Lokalaugenschein rd. 92–95 %, die Abscheideleistung, bezogen auf die NFe-Fraktion (überwiegend Aluminium), beträgt rd. 30 % (bezogen auf den Input).

Abscheideleistung NFe-, Fe-Schrotte

Während des Beobachtungszeitraumes wurden zur Restmüll-Splittinganlage Wien täglich je rd. 50 Anlieferungen vormittags und je rd. 50 Anlieferungen nachmittags in den Bunker eingelagert. Die für den Beprobungszeitraum 15. Juni bis 21. Juni 2005 relevanten Anlieferungen stammten zu 98 % aus den Bezirken 21. und 22. sowie Teilen des 1., 2., 3., und 20. Bezirkes. Die restlichen 2 % der Anlieferungen stammten aus Teilen des 11. und 3. Bezirkes.

Input Restmüll-Splittinganlage

4.2 Anlagenschema Restmüll-Splittinganlage Wien

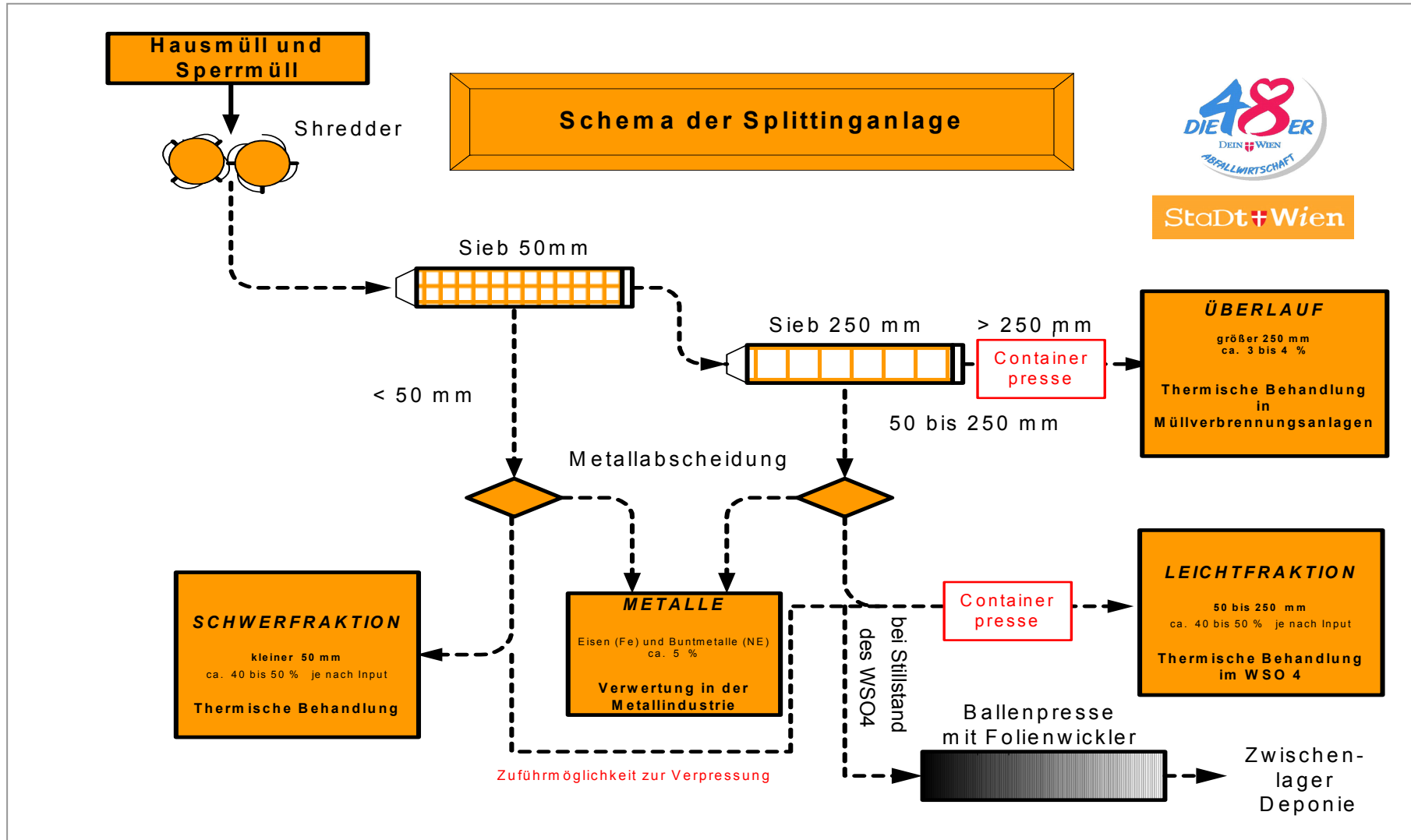


Abbildung 2: Schema der Restmüll-Splittinganlage Wien.

Die Aufgabe von Hausmüll erfolgt aus dem Bunker auf zwei Linien zu den beiden Shreddern (siehe Abbildung 6). Bei den Shreddern handelt es sich um langsam laufende Walzenzerkleinerer. Laut Informationen der MA 48 werden die Schneidzähne etwa nach 25.000 t nachgeschärft.

Restmüll-Restmüll-Splittinganlage

Nach der Zerkleinerung mittels Shredder erfolgt die Aufgabe in die erste Siebstufe < 50 mm (Siebtrommel). Nach einer zweistufigen Metallabscheidung (Eisenmetalle „Fe“ und Buntmetalle „NFe“) wird die „Schwerfraktion“ < 50 mm erhalten (Output ca. 40–50 % Schwerfraktion – abhängig von Inputzusammensetzung: Bei der Aufgabe von Sperrmüll fällt nahezu keine Schwerfraktion an – bei der Hausmüllaufgabe werden etwa 50 % Schwerfraktion erhalten).

Schwerfraktion

Durch die Auslegung der Restmüll-Splittinganlage werden vor allem Steine, Glas sowie Knopfzellen und Batterien durch die erste Siebstufe < 50 mm entfernt.

Die Fraktion > 50 mm wird in die zweite Siebtrommel (250 mm) aufgegeben. Der Siebüberlauf > 250 mm wird abgetrennt und kann gegebenenfalls erneut in den Bunker rückgeführt werden. Nur ein geringer Anteil des Inputs geht in die heizwertreiche Fraktion > 250 mm. Die Fraktion > 250 mm besteht überwiegend aus größeren Folienteilen und wird in der Müllverbrennungsanlage thermisch behandelt (siehe Abbildung 3).



Abbildung 3: Siebüberlauf nach Trommelsieb > 250 mm.

Die heizwertreiche Fraktion 50–250 mm (Leichtfraktion) wird nach zweistufiger Metallabscheidung (NFe, Fe) in zwei Linien der Containerpresse bzw. bei Stillstand des Wirbelschichtofens 4 („WSO 4“) der Ballenpresse mit Folienwickler zugeführt.

Leichtfraktion

Damit eine Beprobung beider Linien aus der laufenden Produktion der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm (Leichtfraktion) durchgeführt werden konnte, war die Probenahmestelle nach Zusammenführen beider Linien bei Band B810 über das ausschwenkbare Band B815 „Notaustrag“ vorzuplanen (siehe Abbildung 4).

Probenahmestelle

Anlagenschemata Die Schemata der Restmüll-Splittinganlage sind in Abbildung 2 sowie detaillierter in Abbildung 6 dargestellt (zur Verfügung gestellt von der MA 48).



Abbildung 4: Zuführungsförderband (B810) und Schwenkband (B815).

**Technische Daten
der Zuführungsbänder**

Das Zuführungsförderband (B810) besitzt eine Gurtbreite von 1.600 mm, eine Nutzbreite von 1.500 mm und 600 mm Seitenhöhe. Die Bandlaufgeschwindigkeit ist einstellbar und wird während der Probenahme erfasst. Bei Produktion in zwei Linien ergibt sich eine durchschnittliche Bandbeladung von etwa 30 bis 40 cm Höhe (lose Schüttung, Dichte der Leichtfraktion etwa 100–150 kg/m³). Eine Linie produziert im Normalbetrieb etwa 45 t/h heizwertreiche Fraktion (beide Linien etwa 80 t/h).

Das Schwenkband (B815) besitzt eine Gurtbreite von 1.000 mm, eine Nutzbreite von 900 mm und eine Seitenhöhe von 250 mm.

**Probenahme-
strategie**

Zur Probenahme vom Bandabwurf kann das Zuführungsförderband auf manuellen Betrieb umgeschaltet werden. Nach der Stilllegung des Bandes (Dauer rd. vier Minuten) wird das Schwenkband manuell über den Abwurfbereich bewegt und die Gesamtmenge eines bestimmten Abschnittes des Zuführungsförderbandes (hier mindestens 10 m) in den Abwurfbereich befördert (siehe Abbildung 5).

Wesentlich für die Erreichung der gestellten Anforderungen ist die Erfassung der Gesamtmenge der heizwertreichen Fraktion eines definierten Bandabschnittes – die Untersuchungsergebnisse könnten sonst mit einem systematischen Fehler behaftet sein, wenn z. B. ein Teil der Gesamtmenge bereits in der ersten Stufe der Probenahme nicht erfasst wird.



Abbildung 5: Übergabestelle B810 – Leichtfraktion 50–250 mm.

Um die laufende Produktion möglichst aufrechtzuerhalten und einen stationären Betriebszustand zu erhalten, wurden längere Intervalle als ursprünglich geplant zwischen den Probenahmen angestrebt (40 bis 60 Minuten).

Aufgrund der Gegebenheiten vor Ort musste das ursprünglich vorgesehene Probenahmekonzept entsprechend adaptiert werden. Durch das produktionsbedingte längere Zeitintervall zwischen den Beprobungseinheiten war mit einer geringeren Probenanzahl pro Tagesproduktion zu rechnen. Die Schüttdichte der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm wurde seitens der MA 48 mit rd. 135 kg/m^3 angegeben, die Größenordnung wurde durch eigene Untersuchungen bestätigt. Um den Mindestmengenanforderungen entsprechend Rechnung zu tragen waren pro Beprobung vom Band entsprechend höhere Probenmengen (rd. 800–1.000 l) erforderlich und die Laufmeter Bandabschnitt entsprechend anzupassen. Für die Produktion von rd. 350 t heizwertreicher Fraktion waren drei Produktionstage vorgesehen. Die pro Tag zu produzierende Menge richtete sich nach den verfügbaren Lagerkapazitäten (Containeranzahl, Zwischenlagerbereich). Gegebenenfalls wurde ein zusätzlicher Produktionstag an heizwertreicher Fraktion (Leichtfraktion) in Aussicht gestellt.

Anpassung des Beprobungskonzeptes

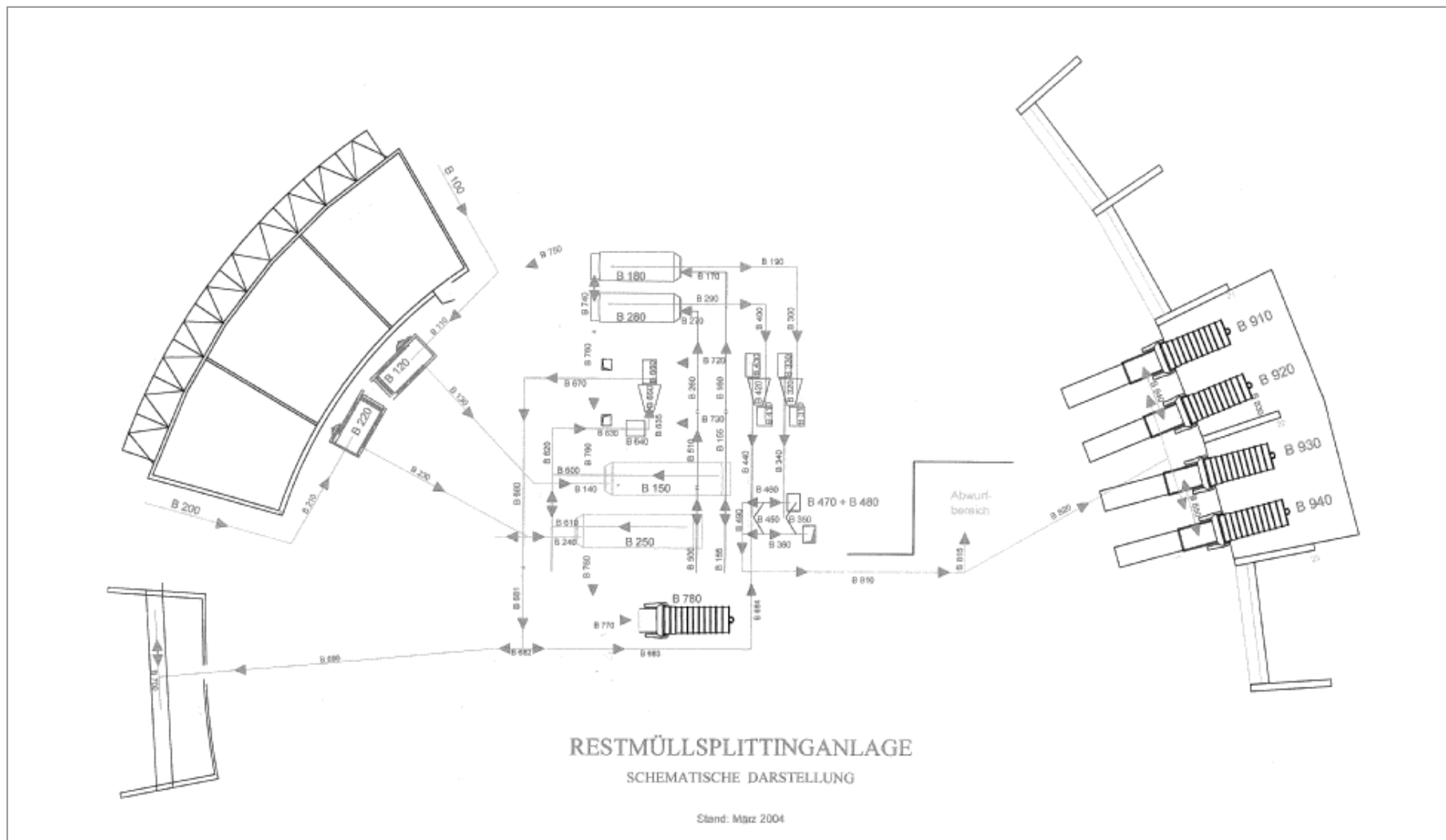


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Restmüll-Splittinganlage (Stand: März 2004).

In der Abbildung (linker Bereich) sind die Bunker dargestellt und die beiden Schredder (B220 sowie B120). In zwei Linien geht es wie beschrieben über Zuführungsbänder zu den Trommelsieben (50 mm und 250 mm). Im Bild rechts unten werden beide Linien zusammengeführt. Zuführungsband B810 wird zur Verladestation geführt. Über das einschwenkbare Band B815 werden die Proben in den im Abwurfbereich befindlichen Container übergeführt.

Die heizwertreiche Fraktion 50–250 mm aus der Restmüll-Splittinganlage Wien wird auch als „Leichtfraktion“ bezeichnet (Schüttdichte rd. 100 kg/m³). Das Material besteht überwiegend aus den Fraktionen Papier und Kartonagen, Kunststoffe (überwiegend folienförmig, geringer Anteil körperförmig) und Textilien. Der Wassergehalt in der Fraktion Papier und Kartonagen sowie Textilien ist deutlich höher als in der Fraktion Kunststoffe.

Leichtfraktion

Die Probenahme bezieht sich auf die heizwertreiche Fraktion 50–250 mm, die während des Zeitraumes vom 15. Juni bis 21. Juni 2005 in der Restmüll-Splittinganlage Wien aus Restmüll produziert wurde. Die heizwertreiche Fraktion wurde am Förderband zur Containerfüllstation transportiert – entsprechend den Vereinbarungen mit der Fernwärme Wien erfolgte kein Verpressen der heizwertreichen Fraktion (lose Anlieferung in 27 m³-Containern zu rd. 10–12,5 t).



Abbildung 7: Heizwertreiche Fraktion 50–250 mm aus der Restmüll-Splittinganlage Wien, I.



Abbildung 8: Heizwertreiche Fraktion 50–250 mm aus der Restmüll-Splittinganlage Wien, II.

**Bestandteile der
heizwertreichen
Fraktion**

Die metallischen Anteile bestehen überwiegend aus Hohlkörpern wie Alu- und Weißblechdosen. Vereinzelt sind größere Metallstücke erkennbar (Stahlblechteile, Töpfe, Messingstücke). Bei der Sortierung sämtlicher Proben waren nur vereinzelt Leiterplattenstücke und Batterien festzustellen. Eine detaillierte Aufzählung der Bestandteile der heizwertreichen Fraktion findet sich im Anhang.

4.3 Durchführung der Probenahme

Die Produktion von heizwertreicher Fraktion aus Restmüll und die begleitende praktische Beprobung wurden an den Werktagen im Zeitraum vom 17. Juni 2005 bis 21. Juni 2005 durchgeführt. Laut ursprünglichem Konzept waren ein bis zwei weitere Probenahmetage – soweit technisch realisierbar – vorgesehen. Nach Rücksprache mit dem Schichtführer der MA 48 konnten aus produktionsbedingten Gründen keine zusätzlichen Produktionstage für die heizwertreiche Fraktion 50–250 mm vorgesehen werden. Die Proben der am 15. Juni 2005 produzierten heizwertreichen Fraktion (Container rd. 4 m³ Leichtfraktion) wurden nach Rücksprache mit dem Auftraggeber mit berücksichtigt.

Die Restmüll-Splitting-Anlage wurde an den Versuchstagen bei Anwesenheit des Probenahmeteams des Umweltbundesamtes in Betrieb genommen. Bereits nach etwa 20 Minuten ab Inbetriebnahme der Restmüll-Splitting-Anlage waren die Zuführungsbänder mit heizwertreicher Fraktion vollständig beladen. Die Produktion erfolgte in zwei Linien (Schubböden Vorschubgeschwindigkeit 50 %, gleichmäßige Aufgabe).



Die erste Beprobungseinheit durch Abschalten des Zuführungsbandes, Einschwenken des Schwenkbandes zum Notaustrag und die manuelle Bedienung des Zuführungsbandes erfolgte eine halbe Stunde nach Inbetriebnahme der Restmüll-Splitting-Anlage (Anlagenstart siehe nachfolgende Tabelle).

In einer Stunde wurden etwa vier Container zu 8–8,5 t bedient, die in weiterer Folge zur Müllverbrennungsanlage Spittelau geliefert wurden.

Tabelle 6: Restmüll-Splitting – Zeitpunkte Anlagenstart und erste Beprobung.

Anlagenstart

Datum	Start der Produktion [hh:min]	Zeitpunkt 1. Probenahme [hh:min]
17.06.2005	7:00	7:30
20.06.2005	7:11	7:41
21.06.2005	7:02	7:31

Die NFe- und Fe-Abscheidungen wurden täglich getrennt verwogen.

In nachfolgender Tabelle werden die versuchsbezogenen Tagesproduktionsmengen an heizwertreicher Fraktion und die abgeschiedenen Metallanteile der Anlage angegeben. Die Berechnung der Produktionsmenge erfolgte unter der Annahme von 8,4 t/Container.

Tabelle 7: Daten zur Tagesproduktion an heizwertreicher Fraktion und Metallabscheidung.

Tagesproduktion heizwertreiche Fraktion

Datum	Produktion Leichtfraktion [t]	Fe-Abscheidung [kg]	NFe-Abscheidung [kg]
17.06.2005	92	5.840	690
20.06.2005	134	7.960	1.050
21.06.2005	167	9.700	1.290

Bezogen auf die Aufgabe von Hausmüll fielen 42 % heizwertreiche Fraktion an – berücksichtigt man die zurückgerechneten Aufgabemengen von Hausmüll erhält man %-Anteile der mittels Abscheideeinheiten erfassten Fe- und NFe-Anteile von rd. 2,5 % Fe-Schrott und 0,3 % NFe-Schrott, bezogen auf Hausmüll.

Der Versuch (Probenahme vom stillgesetzten Förderband) wurde am Freitag, 17. Juni 2005 um 07:00 Uhr gestartet und am Dienstag, 21. Juni 2005 um 14:00 Uhr beendet.

Insgesamt wurden während des Versuches ca. 400 t heizwertreiche Fraktion produziert und bis inkl. 22.06.2005 an die Fernwärme Wien angeliefert.

Laut Auskünften des Schichtführers der MA 48 war zum Zeitpunkt der Probenahme der Shredder bei 80 % seiner Einsatzzeit (kurz vor Nachschärfen der Schneiden) angelangt. Das Material wurde augenscheinlich eher zerrissen als geschnitten (Auswirkung der teilweise stumpfen Schneiden).



4.3.1 Zeitlicher Rahmen und Arbeitsschritte

Die wesentlichen Arbeitsschritte und die Tagesproduktionsmengen an heizwertreicher Fraktion 50–250 mm während des Beurteilungszeitraumes werden nachfolgend zusammengefasst.

Tabelle 8: Zeitlicher Rahmen und Arbeitsschritte.

15. Juni 2005 (Mittwoch)	Vorproduktion von heizwertreicher Fraktion 50–250 mm Bandabwurf in Container (insg. 4 m ³)
16. Juni 2005 (Donnerstag)	Einrichtung der Probenahmestelle bei der Splittinganlage Wien Aufstellung und Inbetriebnahme des Doppelwellenzerkleinerers Durchführung einer Sortieranalyse heizwertreiche Fraktion (1 m ³ , 89 kg) Aufarbeitung der ersten Probe heizwertreiche Fraktion (1 m ³ , 101 kg) Bestimmung der Schüttdichte heizwertreiche Fraktion Bestimmung der Schüttdichte heizwertreiche Fraktion nach Zerkleinerung Erfolgreicher Testlauf Beprobung vom Band über den Notaustrag Besprechung der Probenahmepläne
17. Juni 2005 (Freitag)	Produktion von 11 Containerladungen (je 26 m ³) heizwertreiche Fraktion Beprobung vom Band 4 Proben insgesamt 630 kg Aufarbeitung mittels Doppelwellenzerkleinerer
20. Juni 2005 (Montag)	Produktion von 16 Containerladungen (je 26 m ³) heizwertreiche Fraktion Beprobung vom Band 5 Proben insgesamt 789 kg Aufarbeitung mittels Doppelwellenzerkleinerer
21. Juni 2005 (Dienstag)	Produktion von 20 Containerladungen (je 26 m ³) heizwertreiche Fraktion Beprobung vom Band 7 Proben insgesamt 1.093 kg Aufarbeitung mittels Doppelwellenzerkleinerer

4.3.2 Probenahme heizwertreiche Fraktion

4.3.2.1 Containerproben

Aus der vorproduzierten Menge an heizwertreicher Fraktion (Containerproben) wurden zwei Proben zu je 1 m³ (BigBag) für die Sortieranalyse und für die weitere Aufarbeitung gezogen.

Aussortieren von Metallanteilen

Für die Aufarbeitung wurde ein BigBag auf eine Kunststoffplane gekippt und größere Metallanteile und -verbunde zum Schutz des Doppelwellenzerkleinerers sowie zur Simulation eines „ofenfertigen Ersatzbrennstoffes“ aus Restmüll aussortiert. Sämtliche aussortierte Fraktionen wurden getrennt in Säcke abgefüllt und im Labor eingehend dokumentiert (Beschreibung, gewichtsmäßige Erfassung und Fotodokumentation – Detailinformation siehe Kapitel 12.7).

Die aussortierten Metallanteile bestehen überwiegend aus Aluminium, insbesondere Hohlkörper. Diese Anteile werden rechnerisch bei der Auswertung der Aluminiumgehalte, bezogen auf die Originalproben, berücksichtigt. Nur vereinzelt kamen in den Proben auch Anteile von > 250 mm-Fraktionen vor, die aufgrund ihrer Dimen-

sionierung in die Fraktion 50–250 mm mitgegangen sind (z. B. Schichteile, Schische). Diese Kunststoff/Metall-Teile wurden ebenfalls aussortiert, beschrieben und gewichtsmäßig dokumentiert.

Die Gewichte der ersten beiden Containerproben werden nachstehend aufgelistet.

Containerproben

Tabelle 9: Containerproben – Probenahmedaten.

Probenahme Datum	Proben Nr. Bezeichnung	Produktion des Materials (Datum)	Probengewicht 50–250 mm [kg]
16.06.2005	Containerprobe 1	15.06.2005	101
16.06.2005	Containerprobe 2	15.06.2005	89

4.3.2.2 Probenahme vom Bandabschnitt

Die Probenahme vom Band erfolgte zu zuvor definierten Probenahmezeitpunkten in einstündigen Intervallen (erster Probenahmezeitpunkt: 30 Minuten nach Produktionsstart zum Erhalt stationärer Bedingungen für die Probenahme). Nach Umschalten der Anlage auf manuellen Betrieb wurde das Band B815 über den Notauszug eingeschwenkt und durch manuelle Bedienung des Zuführungsförderbandes wurden rd. 2 m³ heizwertreiche Fraktion (50–250 mm) als Einzelprobe gezogen (siehe auch Abbildung 4).

Probenahme vom Band



Abbildung 9: Beprobung der heizwertreichen Fraktion.



Je nach Beladung wurden mindestens 10 bis maximal 16 Laufmeter des Zuführungsförderbandes (Breite 1,6 m, Beladungshöhe mit heizwertreicher Fraktion durchschnittlich 30 cm) über den Notaustrag in einen 2 m³-Container der heizwertreichen Fraktion im freien Fall abgelassen.

Anteile, die durch Verfrachtung nicht in den Container fielen, wurden gesammelt und in den Container übergeführt sowie anschließend verwogen.

Die beprobte Gesamtmenge vom Band betrug rd. 31 m³ (2.500 kg).

Die Erhöhung der Mindestmengen der Proben war aufgrund der Einschränkung der Probenahmeintervalle gegeben. Im ursprünglichen Beprobungskonzept waren 24 Proben zu 400 l vorgesehen gewesen – aufgrund der Gegebenheiten vor Ort musste jedoch von der Planung abgewichen werden. So wurden insgesamt 16 Proben vom Band, in einstündigen Intervallen ab dem ersten Probenahmezeitpunkt, gezogen.

Beprobungsanteil Der Anteil der beprobten Gesamtmenge an der Produktionsmenge betrug **0,6 %**.

Details betreffend die Einzelproben durch Beprobung vom stillgelegten Förderband finden sich in nachfolgender Tabelle.

Tabelle 10: Probenahme vom stillgelegten Förderband – Probenahmedaten.

Probenahme Datum	Proben Nr. (Bezeichnung)	Zeitpunkt Probenahme [hh:min]	Probengewicht 50–250 mm [kg]
17.06.2005	Probe 1	7:30	95
17.06.2005	Probe 2	8:33	209
17.06.2005	Probe 3	9:30	137
17.06.2005	Probe 4	10:30	190
20.06.2005	Probe 5	7:41	140
20.06.2005	Probe 6	8:40	167
20.06.2005	Probe 7	9:42	175
20.06.2005	Probe 8	10:42	154
20.06.2005	Probe 9	11:42	153
21.06.2005	Probe 10	07:31	121
21.06.2005	Probe 11	08:32	168
21.06.2005	Probe 12	09:32	158
21.06.2005	Probe 13	10:31	185
21.06.2005	Probe 14	11:31	142
21.06.2005	Probe 15	12:31	145
21.06.2005	Probe 16	13:35	176

4.4 Probenaufarbeitung der heizwertreichen Fraktion vor Ort

Die wesentlichen Schritte der Aufarbeitung der insgesamt 17 Einzelproben (1 Containerprobe für Tag 1, 16 Einzelproben vom Band an weiteren drei Tagen) werden nachfolgend dargestellt:

- Beprobung von 1 m³ heizwertreicher Fraktion (50–250 mm) aus dem Container.
- Beprobung von 2 m³ heizwertreicher Fraktion (50–250 mm) vom Band in einstündigen Intervallen (je nach Beladung 10–16 Laufmeter) an weiteren drei Tagen.
- Wägung der Einzelproben, 50–250 mm (Originalproben).
- Aufarbeitungsschritt 1: Aussortieren der metallhaltigen Anteile und Steine (Wägung, Fotodokumentation) zum Schutz des Doppelwellenzerkleinerers und zur Simulation eines ofenfertigen Ersatzbrennstoffes aus Restmüll (siehe Abbildung 10).
- Aufarbeitungsschritt 2: Zweistufige Zerkleinerung der aussortierten Einzelprobe („simulierte Ersatzbrennstoffqualität“ aus Restmüll) mittels Doppelwellenzerkleinerer auf rd. 30 mm „Korngröße“.
- Wägung der Einzelproben nach zweistufiger Zerkleinerung, 30 mm.



Abbildung 10: Erster Aufarbeitungsschritt – Aussortieren der Metallanteile und Steine.

Die Schüttdichte der auf 30 mm zerkleinerten Fraktionen betrug rd. 200 kg/m³. Die Auftrocknung der beprobten heizwertreichen Fraktion im Rahmen der Aufbereitung mittels Doppelwellenzerkleinerer vor Ort wurde über die Wägung vor und nach der Zerkleinerung unter Einbeziehung der aussortierten Fraktionen berücksichtigt.

Anmerkung: Da während der Zerkleinerung mittels Doppelwellenzerkleinerer keine Vermischung erzielt wird, wurde die Probenteilung erst im Anschluss zur Zerkleinerung nach Homogenisierung der Proben (ohne Metallanteile und Steine) durchgeführt.



Aussortierte Anteile

Die getrennt abgefüllten Metallanteile der Einzelproben wurden im Labor nach Lufttrocknung in die Fraktionen NFe (Aluminium, Kupfer und Zink) sowie Fe (Weißblech, Stahl) sortiert. Für typische Metallfrachtträger, wie Hohlkörper aus Aluminium, Leiter mit Kupferlitzen sowie Messingteile und Weißblechhohlkörper wurden Überlegungen und theoretische Betrachtungen zum Anteil der Metalle an der Originalprobe angestellt. Der aussortierte Steinanteil der Einzelproben war relativ gering und wurde nach Verwägung im Labor fotografisch dokumentiert und beschrieben.

Diese Vorgangsweise diente zur Simulation der üblichen Herstellung von ofenfertigen Ersatzbrennstoffen. Auf Basis der manuell aussortierten Proben sollten Abschätzungen der Gehalte und Bandbreiten der umwelt- und verbrennungsrelevanten Parameter durchgeführt werden.

Durch die getrennte Behandlung der Metallfrachtträger konnte des Weiteren eine Abschätzung der anteiligen Schadstoffträger, die durch Aussortieren der Metallanteile aus der heizwertreichen Fraktion während der Probenvorbereitung ausgeschlossen wurden, vorgenommen werden.

4.4.1 Methode des fraktionierten Schaufelns mit Zufallsauswahl

Homogenisierung und Probenteilung

Die vorzerkleinerten Einzelproben wurden auf einer Folie ausgebreitet, durch Schaufeln wurde ein Schüttkegel hergestellt und dieser zur Homogenisierung der Probe dreimal umgeschaufelt. Danach wurde die Probe mit Schaufeln gleichmäßig bis zu 10 cm Schütthöhe auf einer Folie verstreut (siehe Abbildung 11).

Für die Erreichung der vielfältigen Ziele des Projektes war die personal- und zeitintensive Probenteilungsphase mit Zufallszahlenauswahl gerechtfertigt und erforderlich (Ausschalten des Faktors „Mensch“ bei der Auswahl der Teilproben durch Zufallsprinzip).

Für die Probenahme zum Zwecke der Charakterisierung der heizwertreichen Fraktion wird für die Praxis z. B. die effizientere Probenteilung durch „degeneriertes fraktioniertes Schaufeln“ (GY 1999) oder das Viertelungsverfahren vorgeschlagen. Beim Probenteilungsverfahren „degeneriertes fraktioniertes Schaufeln“ wird die Probe durch wiederholtes Umschaukeln und Aufhäufen (Prozedur zumindest dreimal wiederholt) homogenisiert und im Anschluss schaufelweise in zwei unterschiedlich große Anteile aufgeteilt. Bei einer erwünschten Probenteilung auf ein Fünftel werden die ersten beiden Schaufeln z. B. verworfen, die dritte Schaufel als Probe gewonnen, danach sukzessive jeweils vier Schaufelinhalte verworfen und die jeweils fünfte Schaufelladung zur Probe beigefügt, bis der ursprüngliche Haufen vollständig in zwei ungleiche Teile – $\frac{1}{5}$ zur weiteren Aufarbeitung und $\frac{4}{5}$ Anteile verworfen – aufgeteilt ist. Alternativ dazu kann ein Riffelteilungsverfahren angewendet werden (Voraussetzung: Probe relativ trocken und fließfähig, keine Brückenbildung, geeignete Dimensionierung der Abstände zwischen den Schlitzten des Riffelteilers).

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Gesamtmenge der Probe < 30 mm (simulierter Ersatzbrennstoff aus Restmüll) nach der Homogenisierung durch mehrfaches Aufhäufen und Umschaukeln. Die Grundfläche der Aufschüttung betrug etwa 2 x 5 x 0,1 m. Die gewählte Höhe der Aufschüttung entsprach der Seitenhöhe der Schaufel. Die Gesamtmenge < 30 mm wurde durch Probenteilung in n Fraktionen zu 50 l-Tonnen aufgeteilt. Vorab wurden sämtliche 50 l-Tonnen für die Probenteilung nummeriert (Nummer 1 bis 16, je nach Gesamtmenge der Probe ergaben sich 12 bis 16 Fraktionen).



Abbildung 11: *Flächige Aufschüttung zur Probenentteilung.*

Die Probenentteilung erfolgte auf einer Folie (siehe nachfolgende Abbildung). Dadurch konnte das Material, das während der Teilung neben die Tonnen fiel, gesammelt und der betreffenden Tonne beigemischt werden.

Aus sämtlichen 50 I-Tonnen (je nach Probenmenge 12 bis 16) wurden zufällig vier Tonnen für die Herstellung der Einzelproben und der Proben für die Herstellung von ein- und zweistufigen Mischproben ausgewählt.



Abbildung 12: Probenteilung in 50 l-Tonnen.

Hierfür kann die Zufallszahlentabelle gemäß ÖN S 2123-2 Anhang herangezogen werden. Da es sich um zweistellige Zahlen für die Probenteilungsaufgabe handelt (12 bis 16 Tonnen), wählt man eine beliebige Position (Zeile/Spalte) der Zufallszahlentabelle aus, geht dann systematisch zweistellig weiter und notiert diese vier aufeinander folgenden Nummern. Die Tonnen mit der entsprechenden Bezeichnung (Nummer) werden dann für die weitere Aufarbeitung ausgewählt.

Durch die gewählte Vorgangsweise mittels Zufallszahlen ist die subjektive Beeinflussung der Auswahl von Teilfraktionen durch den/die Probenehmer/in ausgeschlossen.

Der Aufwand für die Probenteilung ist dementsprechend etwas höher. Die Vorgangsweise entspricht der „Echten Teilung in n Teilfraktionen“ gemäß Abschnitt 2.2 „Sampling by Splitting“, S. 18–22 (GY 1999).

4.4.2 Bereitstellung der Einzel- und Mischproben

Zum Vergleich der berechneten Mittelwerte aus getrennt aufbereiteten und analysierten Einzelproben mit den erhaltenen Messwerten aus der „Probenahmemittelung“ durch Analyse von Mischproben wurden ein- und zweistufige Mischproben aus den Einzelproben und aus Tagesmischproben hergestellt.



Einzelproben

- Homogenisierung und Probenentzug entsprechend Kapitel 4.4.1.
- Zufällige Auswahl von vier 50 l-Aliquoten für die
 - Herstellung von Laborproben,
 - Herstellung von Tagesmischproben,
 - Herstellung von Wochenmischproben aus Einzelproben.

Herstellung von Tagesmischproben aus Einzelproben

- Vereinigen von 50 l-Aliquoten der Einzelproben eines Tages auf einer Folie.
- Homogenisierung und Probenentzug entsprechend Kapitel 4.4.1.
- Zufällige Auswahl von drei 50 l-Aliquoten der hergestellten Tagesmischproben (Kurzbezeichnung: TMP)
 - je zwei 50 l-Aliquote der Tagesmischprobe für die Varianzanalyse,
 - ein 50 l-Aliquot der Tagesmischprobe für die Herstellung der zweistufigen Mischprobe (Wochenmischprobe aus Tagesmischproben).

Herstellung von Wochenmischproben aus Einzelproben (einstufige Mischproben)

- Vereinigen von 50 l-Aliquoten sämtlicher Einzelproben (Container 1, Einzelprobe 1 bis 16).
- Homogenisierung und Probenentzug entsprechend Kapitel 4.4.1.
- Zufällige Auswahl von zwei 50 l-Aliquoten der Wochenmischprobe aus Einzelproben (Kurzbezeichnung: WMP aus Ez) für die Varianzanalyse.

Herstellung von Wochenmischproben aus Tagesmischproben (zweistufige Mischproben)

- Vereinigen von je 50 l-Aliquoten der vier Tagesmischproben (TMP 1, TMP 2, TMP 3, TMP 4).
- Homogenisierung und Probenentzug entsprechend Kapitel 4.4.1.
- Zufällige Auswahl von zwei 50 l-Aliquoten der Wochenmischprobe aus Tagesmischproben (Kurzbezeichnung: WMP aus TMP) für die Varianzanalyse.

4.5 Durchführung der Sortieranalyse vor Ort

Laut Vereinbarung Umweltbundesamt/MA 48 wurden am 15.06.2005 durch die Mitarbeiter der MA 48 über den Notaustrag (Band B815) rund 4 m³ heizwertreiche Fraktion 50–250 mm (Leichtfraktion) in einer 12 m³-Mulde zur Verfügung gestellt. (Per 16. Juni 2005 war noch keine Produktion von heizwertreicher Fraktion geplant). Aus der Leichtfraktion der 12 m³-Mulde wurden am 16. Juni 2005 von Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Umweltbundesamtes zwei Proben gezogen (zwei Big-Bags zu je 1.000 l). Eine Probe aus der Mulde (1.000 l) wurde zur Gewinnung von Vorinformationen betreffend Zusammensetzung der Leichtfraktion für die Sortieranalyse verwendet, die zweite Probe aus der Mulde (1.000 l) wurde entsprechend dem Probenahme- und Aufbereitungsplan aufgearbeitet.

Material für die Sortieranalyse



Das Material aus der 12 m³-Mulde entsprach dem im Zeitraum 17.Juni bis 21.Juni 2005 von den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Umweltbundesamtes mit Unterstützung der Mitarbeiter der MA 48 gezogenen Proben.

**Sortieranalyse
heizwertreiche
Fraktion**

Zur Gewinnung von Informationen betreffend Zusammensetzung der heizwertreichen Fraktion aus der Restmüll-Splittanlage Wien wurde eine Prüfprobe von 1.000 l aus der Mulde (heizwertreiche Fraktion 50–250 mm) manuell nach Stoffgruppen sortiert. Die Sortierfraktionen sind in nachstehender Tabelle aufgelistet.

Sortierfraktionen

Tabelle 11: *Sortierfraktionen.*

Sortierfraktionen

Biogene Abfälle („Organik“)
Holz
Papier und Kartonagen
Kunststoffe (in Form von Folien und Körpern)
Glas
Textilien
Metalle
Problemstoffe/gefährliche Abfälle
Materialverbunde
Elektro- und Elektronikgeräte
Inerstoffe (Steine)
Windeln, Binden
Sortierreste (unbekannte Zusammensetzung bzw. Feinfraktion)

Wägung im Labor

Die einzelnen Sortierfraktionen wurden in Gebinde übergeführt (Kunststoffsäcke, Kunststoffkübel, Tonnen 50 l), dicht verschlossen und direkt im Anschluss an die Probenahme im Umweltbundesamt gewogen (60.000 g Waage, Sartorius Nr. 3807MP8-1, Auflösung 1 g, Gesamtmessunsicherheit: 1,2 g bei 10 kg). Die Lagerung erfolgte dunkel, dicht verschlossen bei Raumtemperatur.

Die Fotodokumentation der Sortierfraktionen findet sich in nachstehenden Abbildungen (siehe Abbildung 13 bis Abbildung 23).

Die Gewichtsanteile der Sortierfraktionen sind Tabelle 12 zu entnehmen.

ERSA – Versuchsdurchführung – Heizwertreiche Fraktion



Abbildung 13: Sortierfraktion Biogene Abfälle („Organik“, 2,4 kg).



Abbildung 16: Sortierfraktion Kunststoffe (17,2 kg).



Abbildung 14: Sortierfraktion Holz (5,5 kg).

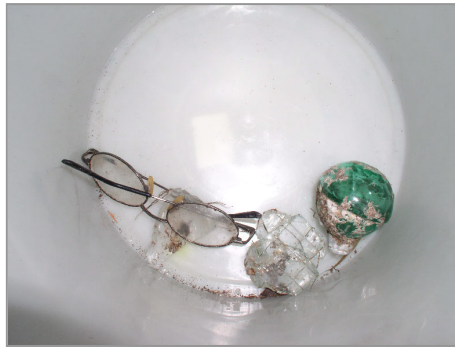


Abbildung 17: Sortierfraktion Glas (0,1 kg).



Abbildung 15: Sortierfraktion Papier und Kartonagen (stark durchfeuchtet, 44,5 kg).



Abbildung 18: Sortierfraktion Textilien (6,5 kg).



Abbildung 19: *Sortierfraktion Metalle (1,7 kg).*



Abbildung 22: *Sortierfraktion Inertstoffe (Steine; 0,7 kg).*



Abbildung 20: *Sortierfraktion Materialverbund (1,7 kg).*



Abbildung 23: *Sortierrest (unbekannte Zusammensetzung bzw. Feinfraktion; 0,8 kg).*



Abbildung 21: *Sortierfraktion Elektro- und Elektronik (1,1 kg).*

Tabelle 12: Informative Sortieranalyse heizwertreiche Fraktion – Gewichtsanteile der Sortierfraktionen an der Gesamtmenge (Bezugsbasis: netto feucht).

Sortierfraktionen	Gewicht (netto) in kg	Anteil der Einzelfraktion an der Gesamtprobe in Gewichts%
Biogene Abfälle (Organik)	2,4	2,8
Holz	5,5	6,4
Papier und Kartonagen	44,5	51,7
Kunststoffe (ERSA: hier inkl. Verpackungs- kunststoffe)	17,2	20,1
Glas	0,1	0,2
Textilien	6,5	7,6
Metalle	1,7	2,0
Problemstoffe/gefährliche Abfälle	0,0	0,0
Materialverbunde	1,7	1,9
Elektro- und Elektronikgeräte	1,1	1,3
Inertstoffe (Steine)	0,7	0,8
Hygieneartikel: Windeln, Binden	3,6	4,2
Sortierrest (unbekannte Zusammensetzung bzw. Fein- fraktion)	0,8	1,0
Summe Gewichte der Teilfraktionen in kg	85,9	100
Kontrollwägung (Summe Gewicht Teil- fraktionen – Gesamtmenge) Verlust in kg	-1,6	
Verlust in % (< 3 %)	-1,8	

Die Sortieranalyse von 1.000 l der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm ergibt die Hauptanteile (> 1 Gewichts%) Papier und Kartonagen, Kunststoffe, Textilien, Holz, Hygieneartikel (Binden, Windeln), Organik, Metalle, Materialverbunde sowie Elektro- und Elektronikgeräte.

Laut Auskunft des zuständigen Mitarbeiters der MA 48 werden die im Zuge der Beprobungstage fortwährend beobachteten auffallend hohen Anteile an Papier in der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm bestätigt (überwiegend verschmutztes Zeitungspapier, Werbeprospekte, Verpackungsmaterialien aus Papier). Der Anteil der Fraktion Papier und Kartonagen liegt nach Angaben der MA 48 im Bereich von 40–47 %. Durch die mechanische Vorbehandlung und die Klassierung der Fraktionen mittels Siebtrommeln (50 mm und 250 mm) wird somit ein deutlich ausgeprägter (erwünschter) Anreicherungseffekt an Papier erzielt.

4.6 Probenaufbereitung im Labor

Aufbereitung der Einzelproben und Mischproben für Schwermetalle, Aluminium, Arsen, Brom, Natrium, Kalium

- Vortrocknung der Originalproben < 30 mm bei Raumtemperatur (50 l).
- Zerkleinerung der luftgetrockneten Proben < 30 mm mittels Schneidmühle SM 2000 (750 UPM) unter Einsatz von flüssigem Stickstoff, Siebeinsatz 8 mm.
- Homogenisieren der Probe < 8 mm.
- Entnahme von 10 l Teilprobe < 8 mm.
- Zweistufige Zerkleinerung der Teilprobe mittels SM 2000 auf < 1 mm (Siebeinsätze 2 mm, 1 mm).

Die Aufbereitung der Mischproben für die Varianzanalyse wird in Abbildung 24 dargestellt.

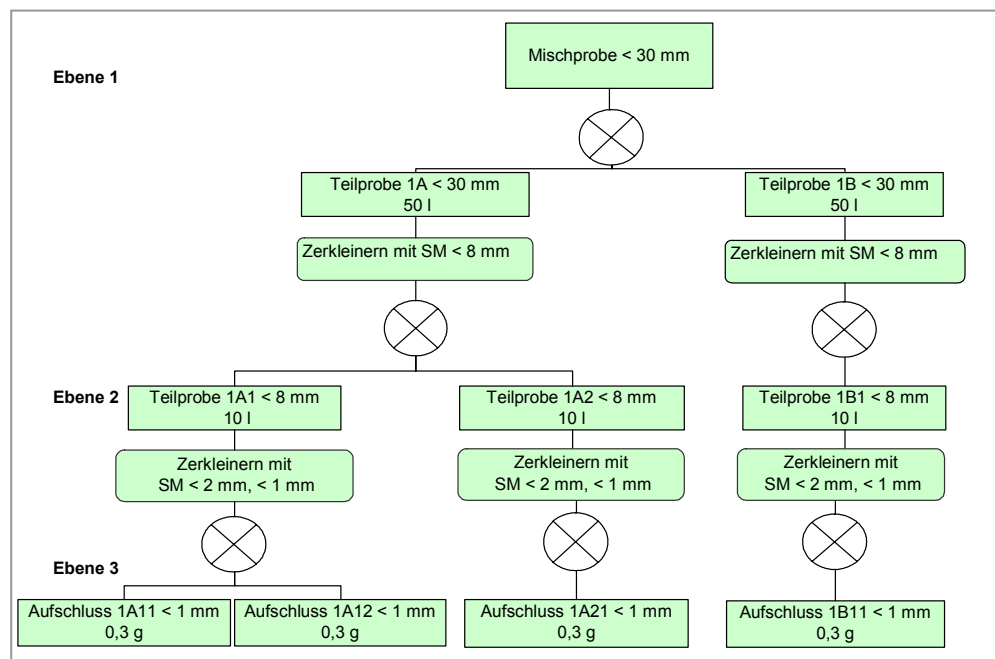


Abbildung 24 : Versuchsaufbau zur Erhebung der Varianzkomponenten

Aufbereitung der Einzelproben und Mischproben für Heizwertbestimmung und Chlor (Einsatz von Probenaliquoten < 0,3 g):

- Homogenisierung, Entnahme von 10 g Aliquoten < 1 mm.
- Zerkleinerung der Probe mittels Rotor-Schnellmühle, Siebeinsatz 0,5 mm (aufgrund der Zerkleinerungscharakteristik der Rotor-Schnellmühle Hauptanteil < 250µm).

Die Mischproben werden entsprechend der Abbildung aufgearbeitet und analysiert. Durch den Versuchsaufbau kann nachgewiesen werden, inwieweit die heterogene Zusammensetzung der Probe einen Einfluss auf die Analysenergebnisse hat bzw.

die Varianzkomponenten der Probenziehung dominieren. Die Aufschlusslösungen werden jeweils einfach analysiert, da die Varianz der Wiederholanalyse vernachlässigbar im Vergleich zur Varianz von unabhängigen Aufschlüssen durch erneute Einwaage von Proben ist. Dies konnte insbesondere beim Einsatz von unabhängigen Analysemethoden (ICP-MS und ICP-OES) bei der Schwermetallanalyse gezeigt werden.

4.7 Chemische Analysen der heizwertreichen Fraktion

Sämtliche Analysen mit Ausnahme von Brom wurden im Labor des Umweltbundesamtes durchgeführt. Die Brombestimmung erfolgte im Labor der MU Leoben.

4.7.1 Bestimmung des Wassergehaltes in den Originalproben < 30 mm

Trocknung von mind. 0,3 kg Probe < 30 mm bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank. Vorgangsweise entspricht Entwurf Vororm ÖN CEN/TS 15414-2.

4.7.2 Trockenmassebestimmung

Trocknung von 1 g Aliquoten lufttrockene Probe < 1 mm und < 0,5 mm bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank. Vorgangsweise entspricht Entwurf Vororm ÖN CEN/TS 15414-3.

4.7.3 Chlor, gesamt – nach Wurz-Schmitt

Einwaage von 0,1 g lufttrockene Probe < 0,5 mm, Aufschluss mit Natriumperoxid, Lösen der Schmelze in Wasser und Bestimmung des Chloridgehaltes mittels chloridsensitiver Elektrode.

4.7.4 Brom

Einwaage von 0,5 bis 1 g lufttrockene Probe < 1 mm; oxidativer Aufschluss in Kalorimeterbombe, Absorption in Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat-Lösung, Bestimmung von Brom mittels ICP-MS.

4.7.5 Oberer Heizwert (H_o) und unterer Heizwert (H_u) – Analyse

Verreiben von 5 g der gemahlten, lufttrockenen Probe (< 0,5 mm) mit Benzoesäure im Masseverhältnis 1:1 in der Kugelmühle. Aliquote von 0,4 g – 0,9 g der Mischung wurden zu einer Tablette gepresst und in der Kalorimeterbombe unter Sauerstoff verbrannt. Die Verbrennungswärmen von Glühdraht, Baumwollfaden sowie von gebildeten Nitrat und Sulfat wurden normgemäß berücksichtigt. Messung und Auswertung in Anlehnung an DIN 51900 – Teil 1 und Teil 3 (2000). Diese Vorgangs-



weise entspricht Entwurf Vornorm ÖN CEN/TS 15400 Pkt. 10.3.3. Die Masse an aussortierten inerten Anteilen im Zuge der Aufbereitung wurde rechnerisch bei der Angabe des Heizwertes berücksichtigt.

Unterer Heizwert: Berechnung aus dem oberen Heizwert unter Berücksichtigung des Wasserstoffanteils aus der CHN-Analyse. Berechnung gemäß Entwurf Vornorm ÖN CEN/TS 15400 Pkt. 12.2 (konstantes Volumen).

Die Überprüfung des Kalorimeters erfolgt mit Benzoesäure (Wiederfindung von 98,2–100 %).

4.7.6 Unterer Heizwert – Berechnung

Zur Abschätzung des Fehlers bei der vereinfachten Heizwertberechnung für gegenständliches Material wurde die Berechnung des unteren Heizwertes unter Anwendung eines Korrekturfaktors für Schwefel- und Stickstoff für heizwertreiche Fraktionen aus der MA/MBA durchgeführt (LEUTGÖB et al. 2001, zit. in PROCHASKA et al. 2004 a).

$$H_u [kJ / kgOP] = H_o [kJ / kgTM] \cdot 0,92 \cdot \left(\frac{100 - WG[\%]}{100} \right) - 2441 [kJ / kg] \cdot \frac{WG[\%]}{100}$$

Gleichung 7: Vereinfachte Berechnung des unteren Heizwertes durch Anwendung eines Korrekturfaktors für Schwefel- und Stickstoffkorrektur

H_u	unterer Heizwert, störfstoffkorrigiert; Bezug Originalprobe [kJ/kg OP]
H_o	„oberer Heizwert“ ohne Korrektur für Schwefel- und Stickstoff, störfstoffkorrigiert; Bezug Trockenmasse [kJ/kg TM]
OP	Originalprobe (hier: Originalfraktion 50–250 mm heizwertreiche Fraktion)
TM	Trockenmasse
0,92	Korrekturfaktor für Schwefel- und Stickstoffkorrektur für heizwertreiche Fraktionen aus der MA und MBA (LEUTGÖB et al. 2001, zit. in PROCHASKA et al. 2004 a).
WG	Wassergehalt

4.7.7 Metalle (Al, Sb, Pb, Cd, Cr, K, Co, Cu, Mn, Mo, Na, Ni, Hg, Tl, V, Zn und Sn), Selen, Arsen und Schwefel

Aufschluss Ersatzbrennstoff-Methodik

Mikrowellenunterstützter Druckaufschluss von 300 mg lufttrockener Probe < 1 mm in Anlehnung an Entwurf CEN/TC 343/WG 5 N44 (2004-06-03) „Determination of minor elements“. Säuremischung: 2,5 ml Wasserstoffperoxid (30 %, p. a.), 5 ml Salpetersäure (65 %, subboiled) und 0,4 ml Flußsäure (40 %, suprapur).



Abfall-Methodik

Aufgrund der erwartungsgemäßen niedrigen Wiederfindungsrate für Aluminium nach der Ersatzbrennstoff-Methode (Entwurf) wurden zusätzlich vier zufällig ausgewählte Proben der heizwertreichen Fraktion gemäß ÖN EN 13656 aufgeschlossen (Säuremischung: 6 ml Salzsäure (30 %, subboiled), 2 ml Salpetersäure (65 %, subboiled) und 2 ml Flusssäure (40 %, suprapur); anschließende Flusssäure-Komplexierung mit 4 % gesättigter Borsäurelösung (Borsäure suprapur)).

Die ermittelte Wiederfindungsrate von Aluminium, bezogen auf die Analysenergebnisse der Ersatzbrennstoff-Methode (Entwurf) lag bei 25 % (Median: 24 %).

Analysen

Die Bestimmung von Aluminium, Natrium, Kalium und Schwefel in geeignet verdünnten Aufschlusslösungen erfolgte mit ICP-AES in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 11885 gegen matrixangepasste Standardlösungen.

Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Selen, Thallium, Vanadium, Zink und Zinn wurden in geeignet verdünnten Aufschlusslösungen (1 : 10) mit ICP-MS in Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 bestimmt (interne Standardaddition).

Die Bestimmung von Quecksilber erfolgte nach On-line-Reduktion mit Natriumborhydrid mittels Fließsektions (FIMS)-Kaltampf-AAS in Anlehnung an ÖNORM EN 1483.

Qualitätssichernde Maßnahmen

Zur Überprüfung der Aufschlussqualität wurden gemeinsam mit den Proben die Referenzmaterialien Polyethylen EC 680 und Polyethylen EC 681 mit aufgeschlossen und auf die zertifizierten Gehalte analysiert (siehe Kapitel 12.9).

Referenzmaterial

4.8 Aussortierte Fe- und NFe-Anteile der heizwertreichen Fraktion

Der NFe-Anteil der heizwertreichen Fraktion besteht zum Großteil aus verpressten Aluminium-Hohlkörperteilen.

Um eine Vorstellung betreffend des Gesamtgehaltes von Aluminium (hier Unterscheidung zwischen Aluminium-„Hintergrund“ und Aluminium-Hohlkörperanteil) in der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm zu erhalten, wurden die Aluminiumteile aus der NFe-Fraktion aussortiert, gewogen und zusätzlich die Hohlkörper gewichtsmäßig getrennt erfasst.

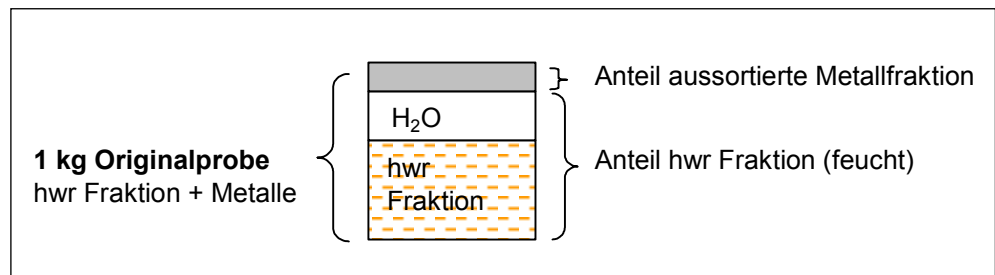


Abbildung 25: Modell zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an ausgewählten Elementen, zusammengesetzt aus den Beiträgen der heizwertreichen Fraktion (hwr, Metalle aussortiert) und der Metallträgerfraktion.

Die Abschätzung des Beitrages der aussortierten Metallteile (insbesondere Aluminium-Hohlkörper) am Gesamtgehalt in der heizwertreichen Fraktion (Originalprobe) erfolgt nach den folgenden Gleichungen.

Die Abschätzungen wurden für ausgewählte Schadstoffträger durchgeführt (Auswertung siehe Kapitel 6). Insbesondere der Gehalt an Aluminium-Hohlkörpern trägt wesentlich zum Gesamtgehalt an Aluminium in der heizwertreichen Fraktion (Originalprobe) bei. Eine Korrektur der Masse der aussortierten Metallträger für die Berechnung des Gesamtgehaltes (durchschnittlich rd. 2,6 %_{OP aussortiert}) wurde mangels Einfluss vernachlässigt (siehe nachstehende Bemerkungen).

$$c_{\text{Beitrag, Metall}} [\text{mg} / \text{kgTM}] = \frac{\text{Metallträger}[\%_{\text{OP}}] \cdot f_{\text{Metallanteil}} * 10^4}{f_{\text{TM}}}$$

Gleichung 8: Berechnung des Beitrages der aussortierten Metalle zum Gesamtgehalt.

$$f_{\text{TM}} [\] = \frac{\text{TM}[\%_{\text{OP}}]}{100}$$

Gleichung 9: Ermittlung des Faktors für die Trockenmasse der Originalprobe.

$$f_{\text{Metallanteil}} [\] = \frac{\text{Metall}[\%_{\text{Metallträger}}]}{100}$$

Gleichung 10: Ermittlung des Faktors für den Metallanteil im Metall(Schadstoff)-Träger.

Beispiel: Der Aluminiumgehalt der heizwertreichen Fraktion (ohne aussortierte Metallanteile) beträgt 2.000 mg/kg TM. Der aussortierte Metallträgeranteil beträgt 2,6 %_{OP}. Der Anteil an Aluminiumhohlkörpern an der Originalprobe beträgt 0,6 %_{OP}. Die Trockenmasse (105 °C) bezogen auf die Originalprobe beträgt 74 %. Die Wägung der Metallträger (hier: Aluminiumhohlkörper) erfolgte im luftgetrockneten Zustand – der Wassergehalt (bez. auf 105 °C) wird mangels Einfluss vernachlässigt.

$$f_{TM} [\] = \frac{74[\%_{OP}]}{100} = 0,74$$

$$f_{Metallanteil} [\] = \frac{100[\%_{Metallträger}]}{100} = 1$$

$$c_{BeitragAl, Metall} [mg / kgTM] = \frac{0,6[\%_{OP}] \cdot 1 \cdot 10^4}{0,74} = 8.108 \text{ mg / kgTMAbfall} \sim 8.100 \text{ mg / kgTMAbfall}$$

Der ermittelte Aluminiumgehalt (Gesamtgehalt) in der Probe (inkl. Metallanteil aus Hohlkörpern) beträgt 10.100 mg/kg TM (8.100 mg/kg TM + 2.000 mg/kg TM).

Der aussortierte %-Anteil von Aluminium-Hohlkörpern (Bezug Originalprobe) erscheint zwar relativ niedrig, gemessen am Gesamtgehalt ergibt sich jedoch erwartungsgemäß ein wesentlicher Beitrag der Metallanteile.

Bei der Berechnung wurde eine Vereinfachung vorweggenommen: Genau genommen müsste der aussortierte Metallanteil (im Beispiel 0,026 kg Metall pro kg Originalprobe) bei der Berechnung des Beitrages der heizwertreichen Fraktion in Abzug gebracht werden:

$$c_{BeitragAl, heizwertreicheFraktion} [mg / kgTM] = \frac{2000[mg / kgTM_{hwr}] \cdot (1 - 0,026) \cdot 0,74}{0,74 \text{ kgTM Abfall}}$$

$$= 1.948 \text{ mg / kgTMAbfall}$$

Der ermittelte Aluminiumgehalt (Gesamtgehalt) in der Probe (inkl. Metallanteil aus Hohlkörpern) beträgt 10.056 mg/kg TM (8.108 mg/kg TM + 1.948 mg/kg TM).

Die Korrektur wurde bei der Ermittlung der Gehalte an Metallen, Arsen und Selen wegen des geringen Beitrags vernachlässigt.

Obwohl der Aluminium-Hohlkörperanteil an der Gesamtprobe der heizwertreichen Fraktion nur 0,6 % beträgt, erkennt man den hohen Einfluss auf das Ergebnis des Aluminiumgehaltes, der sich aus Hintergrund und Hohlkörperanteil zusammensetzt.

Die oben angeführte Vorgehensweise ist prinzipiell für alle weiteren getrennt erfassten Schadstoffträger anwendbar, sofern der Anteil an Schadstoffen im Träger chemisch-analytisch erhoben wurde oder über Literaturdaten abgeschätzt werden kann (vgl. auch SKUTAN & BRUNNER 2006).

Die Gesamtgehalte (inkl. Metallanteile, v. a. Aluminium), die sich aus Beiträgen der heizwertreichen Fraktion (Metalle separiert) und den Beiträgen der aussortierten Metallfraktionen zusammensetzen, können zum Vergleich mit den indirekt ermittelten Ergebnissen durch Bilanzierung des Verbrennungsversuches herangezogen werden.



Die Abschätzung der Metallanteile für Kupfer aus Kabeln und Messingteilen und Zink aus Messingteilen erfolgte durch Sortierung der leicht erkennbaren Anteile an Kupfer- und Messingteilen, getrennte Wägung und Beschreibung der Fraktionen (inkl. Abmessung bei Kabeln mit Kupferlitzen, v. a. 1,5 mm²) sowie Umrechnung in die betreffenden Metallbeiträge unter Anwendung des $f_{\text{Metallanteil}}$ von 0,2 (für Kupfer aus Kabel mit Kupferlitzen) sowie $f_{\text{Metallanteil}}$ von 0,6 (für Kupfer aus Messingteilen) und $f_{\text{Metallanteil}}$ von 0,4 (für Zink aus Messingteilen). Die Abschätzung der Cadmium- und Nickelmetallanteile erfolgte durch Verwendung der Frachtbeiträge von SKUTAN & BRUNNER (2006). Die Metallanteile und abgeschätzten Gesamtgehalte von ausgewählten relevanten Parametern für das gegenständliche Projekt und ein Vergleich mit anderen Quellen (SKUTAN & BRUNNER 2006, PROCHASKA et al 2004 a) finden sich in Kapitel 8.5.

Es ist festzuhalten, dass die Unterscheidung hinsichtlich „Hintergrund“ und „Anteile aus Metall- bzw. Schadstoffträgern“ lediglich über die manuelle Voraussortierung erfolgt, die nie vollständig sein kann (z. B. feine Aluminiumpartikel aus Aluminiumfolienbruchstückchen waren noch in der aufbereiteten Analysenprobe < 1 mm sichtbar).

Die Vorsortierung sollte entsprechend der Zielvorgaben eine ofenfertige Qualität von Ersatzbrennstoffen ergeben, deren umwelt- und verbrennungsrelevante Parameter zu bestimmen waren.

4.9 Partikelmassenverteilung ausgewählter Stofffraktionen

Um Informationen zu den Partikelmassen und Verteilungen der wesentlichen Stofffraktionen der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm zu erhalten, wurden Einzelpartikel der Sortierfraktionen verwogen. Auf Basis der angegebenen Bereiche können erste Abschätzungen betreffend erforderlicher Probenmindestmengen durchgeführt werden. Eine Analyse der getrennt erhaltenen Fraktionen nach der Sortieranalyse wurde im Rahmen des Projektes nicht durchgeführt – generell könnten durch die getrennte Aufbereitung und Analyse der Sortierfraktionen wertvolle Rückschlüsse betreffend Schadstoffanreicherungen in bestimmten Stoffgruppen erhalten werden.

Von einer Darstellung der statistischen Kenngrößen arithmetischer Mittelwert und Standardabweichung wurde Abstand genommen, da wie nachfolgende Histogramme leicht verständlich zeigen, nicht von einer Normalverteilung der Partikelmassen ausgegangen werden kann. Für jene Betrachtungen, die auf mittleren Partikelmassen beruhen, können die in Tabelle 13 angeführten Mediane herangezogen werden.

Die nachstehenden beiden Tabellen sollen lediglich einen Eindruck über die Massenbereiche der jeweiligen Stofffraktionen vermitteln – aufgrund des vorhandenen Zeitbudgets wurde Hauptaugenmerk auf die Sortierfraktion Kunststoffe und die heizwertreiche Fraktion < 30 mm nach zweistufiger Zerkleinerung mittels Doppelwellenzerkleinerer gelegt (siehe Anzahl der ausgewogenen Partikel). Die Partikelmassenverteilungen lassen sich am besten durch eine Lognormalverteilung beschreiben. Die Histogramme der Partikelmassen werden auf den nachfolgenden Seiten dargestellt. Auf eine graphische Darstellung der Partikelmasseverteilung, der weniger als 20 Partikel zugrunde liegt, wurde verzichtet (wenig aussagekräftig).

Die minimale Probenmasse hängt im Wesentlichen von der maximalen Größe der Schadstoffträgerpartikel ab (BUNGE 2003). Bei unzerkleinerbaren Schadstoffen (z. B. Metalle) sollten diese optisch aussortiert und ausgewogen werden oder eine Schmelzprobe sollte analysiert werden, um ein korrektes Analyseergebnis zu erhalten. Wenn die Streuung der Messergebnisse unter 20 % liegen soll, muss die Probe wenigstens ca. 100 Schadstoffträgerpartikel umfassen.

Gemäß CEN/TR 15310-1 sollte die Masse für die Mindeststichprobe zumindest 50 Massenäquivalenten von „nominellen Größtkornpartikeln (D95)“ entsprechen. Die Mindestprobenmenge hängt vom Anteil der Schadstoffträgerpartikel ab – je geringer dieser Anteil, desto höher wird die Probenmenge. Eine Möglichkeit mit niedrigeren Mindestprobenmengen zu arbeiten bietet theoretisch die Separation – die Schadstoffträgerpartikel werden separat erfasst, je nach Eigenschaft optisch aussortiert und ausgewogen oder eingeschmolzen und im Anschluss analysiert und ins Gesamtergebnis eingerechnet (in der Praxis stoßen beide Methoden an ihre Grenzen).

Sinnvolle Probenmengen (Größenordnung!) wären wie o. a. Mindestmengen, die zumindest 50 bis 100 Schadstoffträgerpartikel umfassen. Zur Abschätzung der zu betrachtenden Mengen können die nominellen Größtpartikelmassen herangezogen werden (hier statt 95 Perzentil Abschätzung für das im Rahmen der Verwiegung festgestellte Größtpartikel). Nach o. a. Faustregeln⁸ ergibt dies, bezogen auf die betreffenden Einzelfractionen etwa 73 kg Textilien (730*100 g), 26 kg Papier (260*100 g) oder 38 kg Kunststoff (380*100 g).

Tabelle 13: Übersicht zu Partikelmassen der Proben 50–250 mm aus der Sortieranalyse.

Stoff- fraktion	Anzahl der Partikel	Minimum	Maximum	25 Perzentil	75 Perzentil	Median
		g	g	g	g	g
Glas	4	17	67	18	49	25
Elektro	16	3	350	10	78	44
Holz	119	0,5	540	9	47	24
Textilien	92	1,3	730	9	74	24
Verbund- material	89	0,4	90	3	23	7
Papier	24	1,8	260	13	36	25
Kunststoff	928	0,09	380	3	15	7
Metall	48	0,8	350	7	18	12

Tabelle 14: Übersicht zur Partikelmasse einer heizwertreichen Probe < 30 mm.

	Anzahl der Partikel	Minimum	Maximum	25 Perzentil	75 Perzentil	Median
		g	g	g	g	g
Fraktion < 30 mm	394	0,01	21,2	0,3	3,1	1,1

⁸ Die Mindestmengen werden hier lediglich zur leichteren Nachvollziehbarkeit zweistellig angegeben – wie bereits angeführt, handelt es sich gemäß den Voraussetzungen der Berechnung um eine Abschätzung von Größenordnungen.

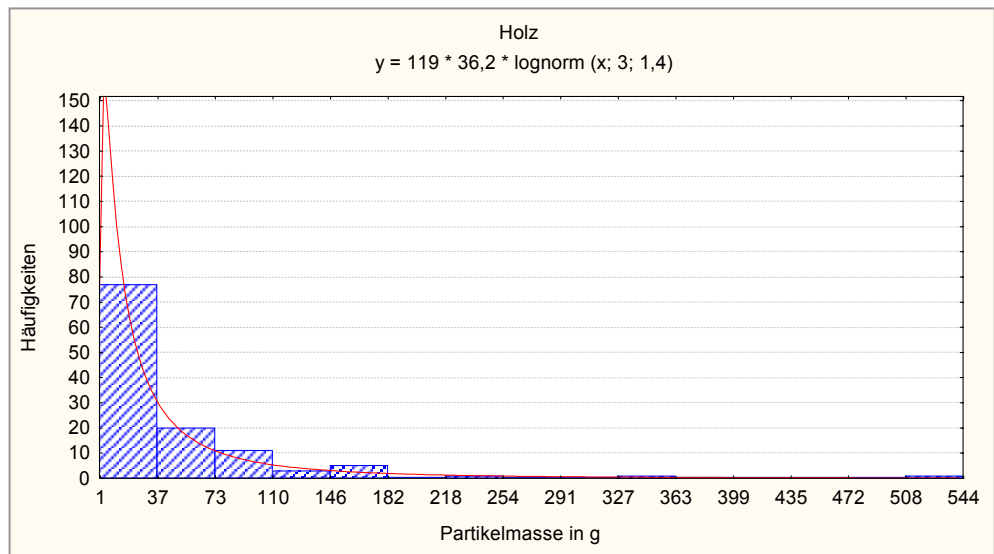


Abbildung 26: Partikelmasseverteilung für Stofffraktion Holz.

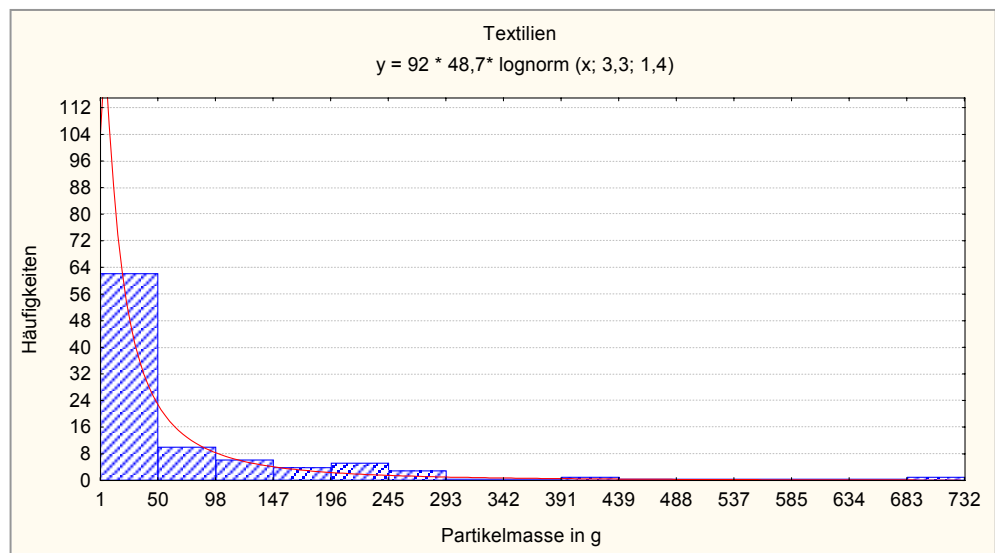


Abbildung 27: Partikelmasseverteilung für Stofffraktion Textilien.

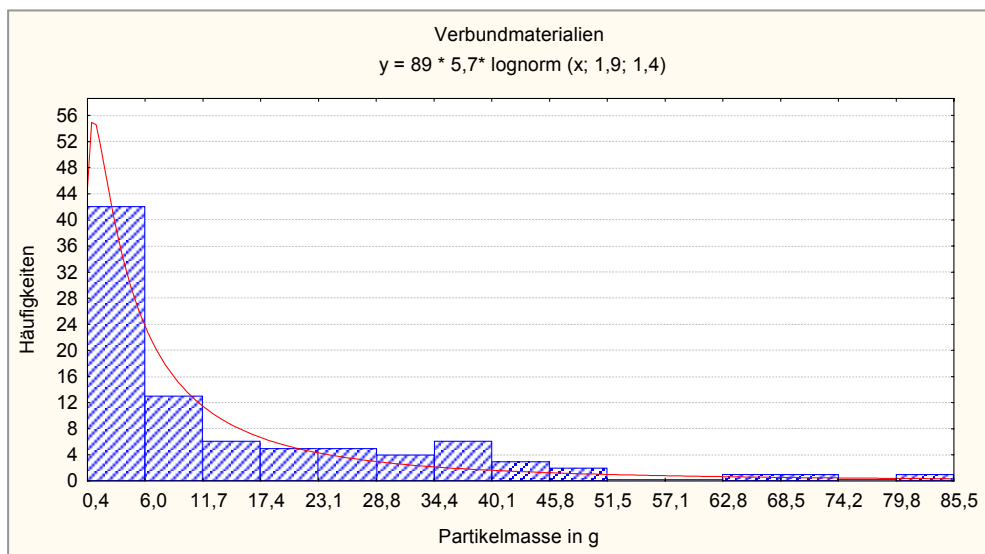


Abbildung 28: Partikelmasseverteilung für Stofffraktion Verbundmaterialien.

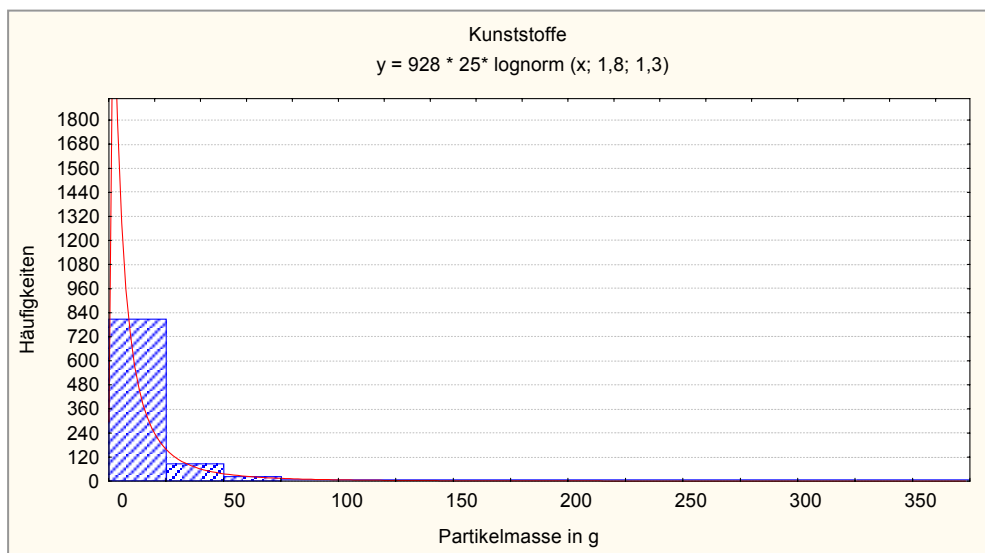


Abbildung 29: Partikelmasseverteilung für Stofffraktion Kunststoffe.

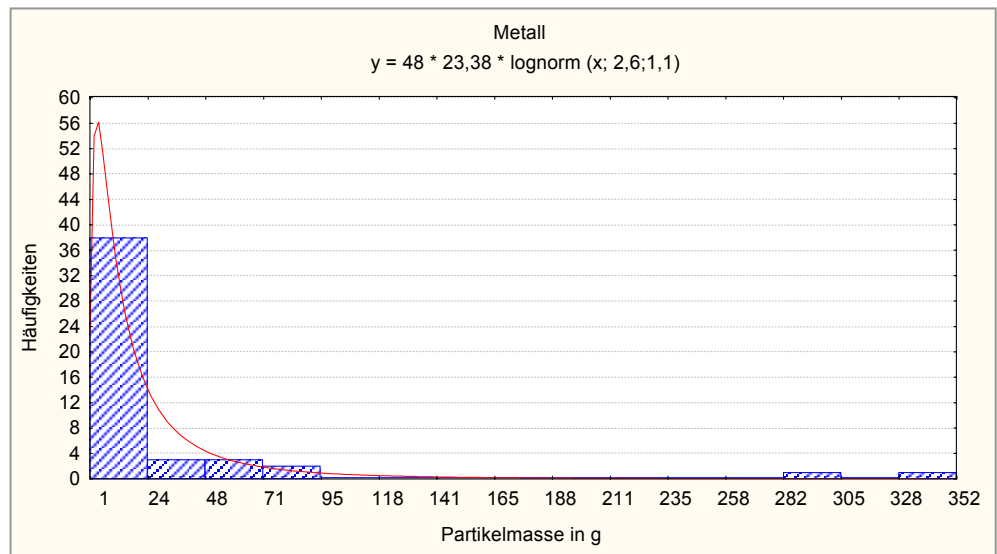


Abbildung 30: Partikelmasseverteilung für Stofffraktion Metall.

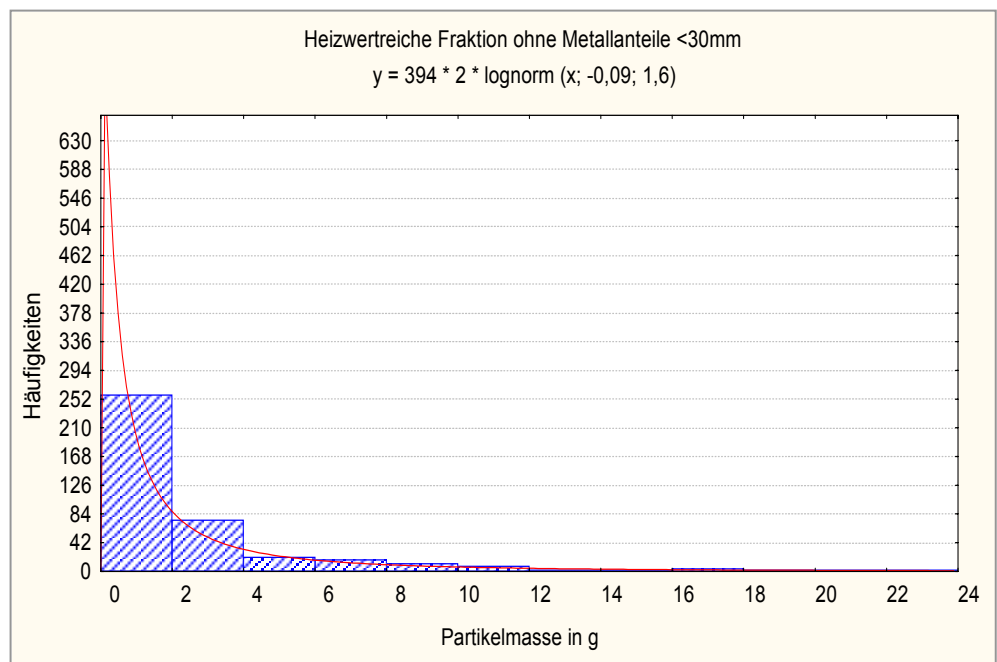


Abbildung 31: Partikelmasseverteilung für heizwertreiche Fraktion < 30 mm.



5 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG – PROBEN AUS VERBRENNUNGSVERSUCH

Während der Produktion von heizwertreicher Fraktion 50–250 mm im Zeitraum von drei Tagen im Juni 2005 wurden Beprobungen vom Förderband durchgeführt – die Proben dienten zur chemisch-analytischen Charakterisierung der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm. Das restliche produzierte Material wurde lose in 27 m³-Container verfüllt und auf dem Gelände der MA 48 (Restmüll-Splittinganlage Wien) bis zur Anlieferung an die Fernwärme Wien zwischengelagert.

Der Verbrennungsversuch erfolgte von Dienstag, 21.06.2005, 14:00 Uhr bis Mittwoch, 22.06.2005, 16:00 Uhr an der Verbrennungslinie 2 bei der MVA Spittelau (Verbrennungsversuch Dauer: 26 Stunden, eigentlicher Versuchszeitraum für Schlacke, Asche: 24 Stunden). Aufgrund der Erkenntnisse der Fernwärme Wien aus dem Verbrennungsversuch im Jahr 2003 wurde keine Einfahrphase benötigt (d. h. es wurde mit der Verbrennung der angelieferten heizwertreichen Fraktion 50–250 mm begonnen und nicht langsam zuchargiert).

Die Bilanzierung des Verbrennungsversuches wurde von der Fernwärme Wien durchgeführt. Ein informativer Vergleich der chemisch-analytischen Untersuchungen der aufbereiteten heizwertreichen Fraktionen mit den bilanzierten Ergebnissen des Verbrennungsversuches findet sich in Kapitel 8.5.

Detaillierte Informationen zum Verbrennungsversuch sind dem Endbericht der Fernwärme Wien zu entnehmen (KIRCHNER et al. 2005).

Für die Beprobung der Schlacke und Asche aus dem Verbrennungsversuch wurde ein Probenahmeplan ausgearbeitet (siehe Kapitel 13.1). Die Probenahme der Asche erfolgte alle zwei Stunden am Ende der Aschenbandwaage, die Schlacke wurde stündlich über die gesamte Breite des Nassentschlackers gezogen. Aufgrund der Sichtkontrolle vor Ort wurden von den Mitarbeitern der Fernwärme Wien pro Einzelprobe mindestens 3 kg Asche und mindestens 10 kg Schlacke gezogen.

***Probenahmeplan
Schlacke, Asche***

5.1 Probenaufbereitung und Herstellung von Mischproben

Die Probenaufbereitung und Herstellung der Mischproben für Schlacke und Asche aus dem Verbrennungsversuch erfolgte im Labor des Umweltbundesamtes.

Insgesamt wurden 57,7 kg Asche und 307 kg Schlacke aufbereitet.

***Menge der
Schlacke- und
Ascheproben***

Die Probeneingangsdaten zu Schlacke und Asche aus dem Verbrennungsversuch werden im Anhang dargestellt (siehe Tabelle 125 und Tabelle 126 in Kapitel 13.2).



Ascheproben

Gesamtmenge Originalprobe Asche: 57,7 kg

- Manuelles Zerreiben der Rußteilchen und getrennte Homogenisierung der 13 Einzelproben Asche (Probenmengen der Einzelproben Asche siehe Kapitel 13.2).
- Herstellung von drei gleichwertigen Asche-Mischproben aus gleichen Aliquoten der aufbereiteten Einzelproben (je 0,25 kg).
 - Gesamtmenge: je 3,25 kg aufbereitete Mischprobe Asche.
- Vermahlen der drei Mischproben Asche mittels Scheibenschwingmühle (Mahlgefäß: Wolframkarbid).

Schlackeproben

Gesamtmenge Originalprobe Schlacke: 307 kg

- Getrennte Aufarbeitung der 25 Einzelproben Schlacke – Siebung bei 10 mm.
- Aussortieren und gravimetrische Bestimmung von metallischen Bestandteilen (vereinzelt Batterien, überwiegend Eisen- und Nichteisenanteile).
 - Durchschnittlicher aussortierter Anteil: 5,4 +/- 2,3 % der Originalprobe Schlacke.
- Brechen der Anteile > 10 mm mittels Backenbrecher und Rückvermischung zur Fraktion < 10 mm.
- Getrennte Homogenisierung der 25 Einzelproben Schlacke.
- Herstellung von drei gleichwertigen Schlacke-Mischproben (Aliquote der aufbereiteten Einzelproben < 10 mm je 0,25 kg).
 - Gesamtmenge: je 6,25 kg aufbereitete Mischprobe Schlacke.
- Vermahlen der drei Mischproben Schlacke mittels Scheibenschwingmühle (Mahlgefäß: Wolframkarbid).

5.2 Chemische Analysen der Schlacke- und Ascheproben

Sämtliche Analysen mit Ausnahme von Brom wurden im Labor des Umweltbundesamtes durchgeführt. Die Brombestimmung erfolgte im Labor der MU Leoben.

5.2.1 Trockenmassebestimmung

Lufttrocknung der Schlackeproben (Originalproben) bei Raumtemperatur (Kurzbezeichnung: TM lutro).

Trocknen eines Aliquotes der Schlacke- und Ascheproben mittels Infrarot-Trockner bei 105 °C (Kurzbezeichnung: TM 105 °C).

5.2.2 Chlor, gesamt – nach Wurz-Schmitt

Aufschluss mit Natriumperoxid, Lösen der Schmelze in Wasser und Bestimmung des Chloridgehaltes mittels chloridsensitiver Elektrode.



5.2.3 Brom

Soda Auszug, Bestimmung von Brom mittels Ionenchromatographie gemäß DIN EN ISO 10304 (1/2).

5.2.4 Metalle (Al, Sb, Pb, Cd, Cr, K, Co, Cu, Mn, Mo, Na, Ni, Hg, Tl, V, Zn und Sn), Selen und Arsen

Zum Vergleich der gemäß zum Zeitpunkt des Projektes vorliegenden CEN/TC 343 Aufschlussmethode für feste Ersatzbrennstoffe mit dem im Abfallbereich angewendeten Mikrowellenaufschluss mit Königswasser/Flusssäure-Mischung wurden die Mischproben Asche und Schlacke nach beiden Methoden aufgeschlossen.

Abfall-Methodik

Mikrowellenunterstützter Druckaufschluss von 200 mg lufttrockener, analysenfein vermahlener Probe gemäß ÖN EN 13656. Säuremischung: 6 ml Salzsäure (30 %, subboiled), 2 ml Salpetersäure (65 %, subboiled) und 2 ml Flusssäure (40 %, suprapur). Flusssäure-Komplexierung mit 4 % gesättigter Borsäurelösung (Borsäure suprapur).

Aufschluss

Ersatzbrennstoff-Methodik

Mikrowellenunterstützter Druckaufschluss von 300 mg lufttrockener, analysenfein vermahlener Probe in Anlehnung an Entwurf CEN/TC 343/WG 5 N44 (2004-06-03) „Determination of minor elements“. Säuremischung: 2,5 ml Wasserstoffperoxid (30 %, p. a.), 5 ml Salpetersäure (65 %, subboiled) und 2 ml Flusssäure (40 %, suprapur). Die Flusssäurezugabe wurde für die Schlacke- und Ascheproben auf 2 ml statt 0,4 ml gemäß CEN/TC 343/WG 5 N44 Entwurf erhöht.

Die Bestimmung von Aluminium, Chrom, Kupfer, Kalium, Mangan, Natrium, Nickel und Vanadium in geeignet verdünnten Aufschlusslösungen erfolgte mit ICP-AES in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 11885 durch Vergleich mit matrixangepassten Standardlösungen.

Analysen

Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Kobalt, Molybdän, Selen, Thallium, Zink und Zinn wurden in geeignet verdünnten Aufschlusslösungen mit ICP-MS in Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 bestimmt (interner Standardzusatz).

Die Bestimmung von Quecksilber in geeignet verdünnten Aufschlusslösungen erfolgte nach on-line Reduktion mit Natriumborhydrid mittels Fließinjektions (FIMS)-Kaltampf-AAS in Anlehnung an ÖNORM EN 1483.

Qualitätssichernde Maßnahmen

Zur Überprüfung der Aufschlussqualität nach beiden Verfahren wurden gemeinsam mit den Proben die Referenzmaterialien Basic Slag BCS 381/1 und City waste incineration ash BCR 176 mit aufgeschlossen und analysiert (siehe Kapitel 13.4).

Referenzmaterial



6 MESSWERTE UND AUSWERTUNG – HEIZWERTREICHE FRAKTION

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Messwerte und Auswertungen der Einzelproben und Mischproben dargestellt. Sämtliche Berechnungen wurden ungerundet durchgeführt – die Angabe der Messwerte und statistischen Kenngrößen erfolgt auf zwei bis drei signifikante Stellen gerundet. Bei der Darstellung der Auswertungen der Einzelproben wurden ausschließlich für Aluminium, Kupfer und Zink Abschätzungen der Metallbeiträge aus den aussortierten Metallträgern durchgeführt und diese zur Berechnung des Gesamtgehaltes an Metallen herangezogen (Gesamtgehalt = Anteil heizwertreicher Fraktion + Anteil aus aussortierten Metallteilen). Für die Abschätzung des Gesamtgehaltes der restlichen Metalle wurden die Ergebnisse von SKUTAN & BRUNNER (2006) verwendet (siehe auch Kapitel 8.5).

6.1 Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenzen der angewendeten Analysenverfahren werden in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 15: Zusammenstellung – Bestimmungsgrenzen und Analysenmethoden – heizwertreiche Fraktion.

Parameter	Bestimmungsgrenze	Einheit	Analysenmethode
Aluminium	700	mg/kg TM	ICP-OES
Antimon	0,2	mg/kg TM	ICP-MS
Arsen	0,2	mg/kg TM	ICP-MS
Blei	0,2	mg/kg TM	ICP-MS
Brom	40	mg/kg TM	ICP-MS
Cadmium	0,2	mg/kg TM	ICP-MS
Chlor	5.000	mg/kg TM	Wurz-Schmitt
Chrom	0,2	mg/kg TM	ICP-MS
Kalium	200	mg/kg TM	ICP-OES
Kobalt	0,2	mg/kg TM	ICP-MS
Kupfer	0,2	mg/kg TM	ICP-MS
Mangan	0,2	mg/kg TM	ICP-MS
Molybdän	0,2	mg/kg TM	ICP-MS
Natrium	130	mg/kg TM	ICP-MS
Nickel	0,2	mg/kg TM	ICP-MS
Quecksilber	0,02	mg/kg TM	FIMS
Selen	0,8	mg/kg TM	ICP-MS
Thallium	0,8	mg/kg TM	ICP-MS
Vanadium	0,2	mg/kg TM	ICP-MS
Zink	0,8	mg/kg TM	ICP-MS
Zinn	0,8	mg/kg TM	ICP-MS
Schwefel	250	mg/kg TM	ICP-OES



6.2 Einzelproben

6.2.1 Test auf Normalverteilung

Im Zuge der Auswertung wurden die Datensätze der unabhängigen Einzelproben-ergebnisse ($n = 17$) auf Vorliegen einer Normalverteilung nach Kolmogoroff-Smirnov geprüft (HARTUNG et al. 1989). Die Unterscheidung zwischen „wahrscheinliche Abweichung von einer Normalverteilung“ und „signifikante Abweichung von einer Normalverteilung“ erfolgte bei 5 % ($\alpha = 0,05$) bzw. 1 % ($\alpha = 0,01$) Signifikanzniveau.

Prüfung auf Vorliegen einer Normalverteilung

Tabelle 16: Prüfung der unabhängigen Einzelprobenanalysen auf Vorliegen einer Normalverteilung.

Aluminium	NV
Antimon	Signifikante Abweichung von der NV
Arsen	NV
Blei	Signifikante Abweichung von der NV
Brom	Signifikante Abweichung von der NV
Cadmium	Signifikante Abweichung von der NV
Chlor	NV
Chrom	NV
Kalium	NV
Kobalt	Signifikante Abweichung von der NV
Kupfer	Signifikante Abweichung von der NV
Mangan	Wahrscheinliche Abweichung von der NV
Molybdän	NV
Natrium	NV
Nickel	Signifikante Abweichung von der NV
Quecksilber	Signifikante Abweichung von der NV
Selen	Signifikante Abweichung von der NV
Thallium	NV
Vanadium	NV
Zink	Signifikante Abweichung von der NV
Zinn	Signifikante Abweichung von der NV
Schwefel	NV
H _u (roh), Inertanteil korrigiert	NV

NV Normalverteilung



6.2.2 Statistische Kenngrößen

Statistische Kenngrößen

Bei der Auswertung der Einzelproben (Abkürzung „Ez“) wurden folgende statistischen Kenngrößen⁹ herangezogen:

- Anzahl der Einzelproben
- Mittelwert der Einzelproben (ohne Ausreißerelimination)
- Median (= 50 Perzentil) der Einzelproben (ohne Ausreißerelimination)
 - 50 % der Messwerte sind kleiner als der Median, 50 % der Messwerte liegen über diesem Wert
- 80 Perzentil der Einzelproben
 - 80 % der Messwerte sind kleiner als das 80 Perzentil, 20 % der Messwerte liegen über diesem Wert
- 10 Perzentil der Einzelproben
 - 90 % der Messwerte liegen über dem 10 Perzentil, 10 Prozent liegen unter diesem Wert; kann hier als „untere Datenbereichsgrenze“ interpretiert werden
- unteres Quartil (25 Perzentil)
- oberes Quartil (75 Perzentil)
 - Anmerkung: 50 % der Messwerte liegen im Bereich 25 Perzentil bis 75 Perzentil
- relative Standardabweichung der Einzelproben, % RSD Ez
- unteres Konfidenzintervall der relativen Standardabweichung der Einzelproben, K.I. % RSD Ez (Vertrauensniveau 90 %)
- oberes Konfidenzintervall der relativen Standardabweichung der Einzelproben, K.I. % RSD Ez (Vertrauensniveau 90 %)
 - Anmerkung: die oberen und unteren Konfidenzintervalle zur Standardabweichung sind nicht symmetrisch.

6.2.3 Auswertung der Einzelproben

Bezugsbasis

Die Daten beziehen sich auf die vor Ort manuell aussortierten Proben und dienen zur Abschätzung der Gehalte und Bandbreiten an umwelt- und verbrennungsrelevanten Parametern in einer simulierten ofenfertigen Fraktion aus mechanisch aufbereitetem Restmüll. (Die Angaben betreffend die Trockenmassen und die Metallanteile beziehen sich auf die Originalprobe heizwertreiche Fraktion 50–250 mm).

Durch die weitere Bewertung der Metallanteile (Fe, NFe) der durch Simulation einer weiteren Aufbereitungsstufe vor Ort manuell aussortierten metallhaltigen Fraktion sind Rückschlüsse auf die Gesamtanteile in der heizwertreichen Fraktion möglich. Die Bewertung wurde auf Basis von Literaturdaten (SKUTAN & BRUNNER 2006) und Abschätzung der Metallgehalte aus eigenen Sortieranalysen durchgeführt. Zur detaillierten Beschreibung der aussortierten metallhaltigen Fraktionen siehe Kapitel 12.7.

⁹ Details zu der Berechnung der statistischen Kenngrößen sind z. B. in DIN 53 804-1 oder in der Fachliteratur (z. B. HARTUNG et al. 1989) zu finden. Eine Detailbetrachtung und Diskussion zum arithmetischen Mittelwert und Median in Abhängigkeit von der vorliegenden Verteilung bietet Kapitel 9.



Zur Information sind in den Zeilen „eingesetzte Fraktion“ Angaben betreffend Bezugsbasis (z. B. heizwertreiche Fraktion 50–250 mm oder lufttrockene Probe („lutro“)) und Tiefe der Probenaufarbeitung (z. B. „< 1 mm-Fraktion“ oder „< 0,5 mm-Fraktion“) angegeben.

Die Proben zu den verschiedenen Produktionstagen an heizwertreicher Fraktion in der Restmüll-Splittinganlage Wien werden in den nachfolgenden Tabellen optisch durch Doppellinien ausgewiesen.

- Produktion des Materials 15.06.2005 (ein Container zu 4 m³): Containerprobe 1.
- Produktion heizwertreiche Fraktion 17.06.2005 (92 t): Probe 1 bis Probe 4.
- Produktion heizwertreiche Fraktion 20.06.2005 (134 t): Probe 5 bis Probe 9.
- Produktion heizwertreiche Fraktion 21.06.2005 (167 t): Probe 10 bis Probe 16.

Die Anteile der aussortierten Metalle wurden nach manueller Sortierung (optisch, Magnet) im trockenen Zustand bestimmt. Detailinformationen und eine Fotodokumentation sind Kapitel 12.7 zu entnehmen. Der Verschmutzungsgrad der Aluminiumhohlkörper war als gering einzustufen – die Fe-Fraktion wies deutliche Spuren an Restinhalten bzw. Verschmutzung auf.



Tabelle 17: Auswertung der Einzelproben – Trockenmassen der aufbereiteten Proben.

Parameter	TM lutro	TM 105 °C	TM 105 °C	TM 105 °C
eingesetzte Fraktion	Originalprobe < 30 mm	Originalprobe < 30 mm	lutro, < 1 mm	lutro, < 0,5 mm
Einheit	%	%	%	%
Probenbezeichnung				
Container 1	82	77	93	96
Probe 1	81	71	95	96
Probe 2	80	73	95	97
Probe 3	82	72	95	98
Probe 4	75	63	95	96
Probe 5	79	73	95	97
Probe 6	74	67	95	97
Probe 7	73	66	95	97
Probe 8	70	60	94	97
Probe 9	73	66	96	97
Probe 10	74	67	96	96
Probe 11	79	68	95	96
Probe 12	74	68	95	96
Probe 13	75	66	95	96
Probe 14	77	73	96	97
Probe 15	73	69	96	97
Probe 16	77	72	96	96
Anzahl Ez	17	17	17	17
Mittelwert Ez	76	69	95	97
Median Ez	75	68	95	97
80 Perzentil Ez	80	72	96	97
10 Perzentil Ez	73	65	94	96
unteres Quartil (25 P)	74	66	95	96
oberes Quartil (75 P)	79	72	96	97
% RSD Ez	5	6	0,7	0,4
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	4	5	0,6	0,3
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	7	8	1,1	0,6



Tabelle 18: Auswertung der Einzelproben – TM 105 °C der Originalprobe, Anteil aussortierte Metalle (Bezugsbasis heizwertreiche Gesamtfraktion).

Parameter	TM 105 °C	H ₂ O-Verlust vor Ort lutro	Anteil aussortierte metallhaltige Fraktion
eingesetzte Fraktion	Originalprobe 50–250 mm	Originalprobe 50–250 mm	Originalprobe 50–250 mm
Einheit	%	%	%
Probenbezeichnung			
Container 1	73	4	3,3
Probe 1	63	12	2,9
Probe 2	69	5	2,6
Probe 3	65	10	4,4
Probe 4	60	6	3,3
Probe 5	67	7	2,9
Probe 6	63	5	2,7
Probe 7	63	5	1,2
Probe 8	57	5	1,4
Probe 9	63	4	3,3
Probe 10	62	8	1,5
Probe 11	63	8	2,3
Probe 12	63	7	2,2
Probe 13	61	8	1,8
Probe 14	65	10	2,9
Probe 15	67	3	4,0
Probe 16	67	7	2,1
Anzahl Ez	17	17	17
Mittelwert Ez	64	6,8	2,6
Median Ez	63	7,1	2,7
80 Perzentil Ez	67	8,1	3,3
10 Perzentil Ez	60	4	2
unteres Quartil (25 P)	63	5	2
oberes Quartil (75 P)	67	8	3
% RSD Ez	6	36	33
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	5	28	26
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	8	50	47



Tabelle 19: Auswertung der Einzelproben – Metallanteile Al, Cu und Zn (Bezugsbasis heizwertreiche Gesamtfraktion).

Parameter	Anteil Al-Hohlkörper	Anteil Al-Hohlkörper	Cu aus Kabel- und Messingteilen	Zn aus Messingteilen
eingesetzte Fraktion	Originalprobe 50–250 mm	trockenes Metall	trockenes Metall	trockenes Metall
Einheit	%	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Probenbezeichnung				
Container 1	0,63	8.500	3.100	1.300
Probe 1	0,34	5.500	3.000	74
Probe 2	0,53	7.700	110	-
Probe 3	0,62	9.600	2.500	1.700
Probe 4	0,65	11.000	950	-
Probe 5	0,58	8.500	1.900	42
Probe 6	0,64	10.000	940	19
Probe 7	0,54	8.600	360	-
Probe 8	0,53	9.400	840	360
Probe 9	0,76	12.000	330	-
Probe 10	0,57	9.300	600	400
Probe 11	0,53	8.400	-	-
Probe 12	0,67	11.000	1.400	810
Probe 13	0,57	9.300	1.700	570
Probe 14	0,43	6.600	4.100	2.700
Probe 15	0,64	9.500	-	-
Probe 16	0,42	6.300	17	-
Anzahl Ez	17	17	15	10
Mittelwert Ez	0,57	8.900	1.500	790
Median Ez	0,57	9.300	950	480
80 Perzentil Ez	0,64	10.000	2.600	1.400
10 Perzentil Ez	0,4	6.500	200	40
unteres Quartil (25 P)	0,5	8.400	480	150
oberes Quartil (75 P)	0,6	9.600	2.200	1.200
% RSD Ez	18	19	85	110
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	14	15	66	85
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	25	27	120	160

Tabelle 20: Auswertung der Einzelproben – Aluminium nach zwei verschiedenen Aufschlussverfahren und Aluminium, gesamt (Bezugsbasis heizwertreiche Gesamtfraktion).

Parameter	Aluminium, CEN-Entwurf, Ersatzbrennstoffaufschluss ¹⁰	Aluminium, EN-Abfall-Aufschluss ¹¹	Aluminium, gesamt ¹²
eingesetzte Fraktion	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm	Berechnet aus Al-HK u. Al, EN-Aufschluss
Einheit	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Probenbezeichnung			
Container 1	2.100	14.000	22.000
Probe 1	2.300	10.000	15.000
Probe 2	9.400		
Probe 3	8.500		
Probe 4	14.000		
Probe 5	2.300		
Probe 6	2.400	13.000	23.000
Probe 7	2.200		
Probe 8	2.300	8.000	17.000
Probe 9	5.000		
Probe 10	2.600		
Probe 11	2.300		
Probe 12	6.600		
Probe 13	5.200		
Probe 14	6.400		
Probe 15	5.800		
Probe 16	3.800		
Anzahl Ez	17	4	4
Mittelwert Ez	4.900	11.000	19.000
Median Ez	3.800	11.000	20.000
80 Perzentil Ez	6.500	13.000	22.000

¹⁰CEN-Entwurf, Ersatzbrennstoffaufschluss: Oxidativer Aufschluss mit Salpetersäure, Wasserstoffperoxid und Flusssäure. Anmerkung: mittlerweile wurde der Aufschluss in der CEN/TC 343 Arbeitsgruppe entsprechend den im Abfallbereich angewendeten Aufschlussverfahren mit Salpetersäure, Salzsäure, Flusssäure und Borsäurekomplexierung harmonisiert.

¹¹EN-Abfall Aufschluss: Aufschluss mit Salpetersäure, Salzsäure, Flusssäure nach (ÖN EN 13656), Borsäurekomplexierung.

¹²Beim Parameter Aluminium, Gesamt wurden die Aluminiumbeiträge der aufgeschlossenen Proben (ohne aussortierte Metallanteile) und der Hohlkörper (Zählung, 1 Dosenäquivalent 17 g, 95 % Aluminiumanteil) zusammengefasst. Da die Aussortierung der Metallanteile nicht vollständig sein kann (Aluminiumfolienteilchen) sind die angeführten Aluminiumgehalte (Gesamt) als oberer Rahmen für Aluminium in der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm zu sehen.



ERSA – Messwerte und Auswertung – heizwertreiche Fraktion

10 Perzentil Ez	2.300	8.600	16.000
unteres Quartil (25 P)	2.300	9.500	17.000
oberes Quartil (75 P)	6.400	13.000	22.000
% RSD Ez	67	23	18
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	52	14	11
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	95	68	54



Tabelle 21: Auswertung der Einzelproben – Kalium und Natrium.

Parameter	Kalium	Natrium
eingesetzte Fraktion	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm
Einheit	mg/kg TM	mg/kg TM
Probenbezeichnung		
Container 1	2.800	3.600
Probe 1	2.300	3.100
Probe 2	2.400	2.900
Probe 3	2.500	2.800
Probe 4	2.800	5.000
Probe 5	2.700	2.700
Probe 6	2.800	3.800
Probe 7	2.800	3.200
Probe 8	3.000	4.400
Probe 9	2.600	3.900
Probe 10	3.200	4.300
Probe 11	2.600	4.400
Probe 12	2.500	3.500
Probe 13	3.000	3.700
Probe 14	2.400	3.200
Probe 15	2.800	3.300
Probe 16	2.400	4.000
Anzahl Ez	17	17
Mittelwert Ez	2.700	3.600
Median Ez	2.700	3.600
80 Perzentil Ez	2.800	4.300
10 Perzentil Ez	2.400	2.800
unteres Quartil (25 P)	2.500	3.200
oberes Quartil (75 P)	2.800	4.000
% RSD Ez	10	18
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	7	14
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	14	25



Tabelle 22: Auswertung der Einzelproben – Antimon, Arsen, Blei und Cadmium.

Parameter	Antimon	Arsen	Blei	Cadmium
eingesetzte Fraktion	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm
Einheit	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Probenbezeichnung				
Container 1	110	1,2	73	1,4
Probe 1	32	0,79	300	8,3
Probe 2	55	0,91	50	2,0
Probe 3	220	2,6	110	1,7
Probe 4	31	1,0	55	21
Probe 5	42	0,79	36	1,4
Probe 6	27	0,86	85	3,0
Probe 7	34	0,84	67	3,4
Probe 8	86	1,3	51	2,8
Probe 9	430	1,2	130	2,7
Probe 10	14	0,71	40	1,1
Probe 11	56	0,72	350	8,0
Probe 12	24	0,81	1.200	3,6
Probe 13	84	1,3	52	2,4
Probe 14	22	1,6	120	1,6
Probe 15	110	0,81	84	17
Probe 16	230	1,4	61	1,6
Anzahl Ez	17	17	17	17
Mittelwert Ez	95	1,1	170	4,9
Median Ez	55	0,9	73	2,7
80 Perzentil Ez	110	1,3	130	7,1
10 Perzentil Ez	23	0,76	46	1,3
unteres Quartil (25 P)	31	0,81	52	1,6
oberes Quartil (75 P)	110	1,30	120	3,6
% RSD Ez	110	42	170	120
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	89	33	130	93
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	160	60	240	170

Tabelle 23: Auswertung der Einzelproben – Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan.

Parameter	Chrom	Kobalt	Kupfer	Mangan
eingesetzte Fraktion	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm
Einheit	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Probenbezeichnung				
Container 1	57	3,7	730	95
Probe 1	130	2,8	40	58
Probe 2	150	7,4	71	99
Probe 3	110	4,5	82	360
Probe 4	100	3,1	250	150
Probe 5	58	2,4	2.100	110
Probe 6	140	4,8	66	67
Probe 7	210	8,6	40	150
Probe 8	130	3,8	58	110
Probe 9	250	4,5	99	82
Probe 10	260	2,2	73	160
Probe 11	200	4,6	1.700	86
Probe 12	210	5,6	300	77
Probe 13	250	13	180	190
Probe 14	74	9,8	50	140
Probe 15	90	5,1	64	74
Probe 16	180	120	7.800	93
Anzahl Ez	17	17	17	17
Mittelwert Ez	150	12	810	120
Median Ez	140	4,6	82	99
80 Perzentil Ez	210	8,4	640	150
10 Perzentil Ez	67	2,6	46	72
unteres Quartil (25 P)	100	3,7	64	82
oberes Quartil (75 P)	210	7,3	300	150
% RSD Ez	44	230	240	57
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	34	180	180	45
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	62	330	330	81

Tabelle 24: Auswertung der Einzelproben – Molybdän, Quecksilber, Selen und Thallium¹³.

Parameter	Molybdän	Quecksilber	Selen	Thallium
eingesetzte Fraktion	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm
Einheit	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Probenbezeichnung				
Container 1	1,8	0,08	0,3	0,05
Probe 1	1,9	0,09	1,0	0,05
Probe 2	1,5	0,06	0,2	0,06
Probe 3	2,4	0,18	0,5	0,06
Probe 4	1,3	0,29	0,5	0,05
Probe 5	1,2	0,06	0,3	0,06
Probe 6	2,2	0,06	0,8	0,06
Probe 7	1,2	0,06	0,9	0,05
Probe 8	2,3	0,24	0,4	0,05
Probe 9	1,8	0,15	1,2	0,07
Probe 10	1,5	1,8	0,3	0,04
Probe 11	1,4	7,0	0,4	0,04
Probe 12	1,5	0,10	0,2	0,05
Probe 13	2,5	0,16	0,5	0,06
Probe 14	2,1	0,03	0,1	0,04
Probe 15	1,5	0,11	2,4	0,07
Probe 16	4,1	0,06	0,1	0,08
Anzahl Ez	17	17	17	17
Mittelwert Ez	1,9	0,62	0,6	0,06
Median Ez	1,8	0,10	0,4	0,06
80 Perzentil Ez	2,3	0,23	0,9	0,06
10 Perzentil Ez	1,3	0,06	0,2	0,04
unteres Quartil (25 P)	1,5	0,06	0,3	0,05
oberes Quartil (75 P)	2,2	0,18	0,8	0,06
% RSD Ez	37	270	95	18
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	29	210	74	14
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	52	390	130	25

¹³ Sämtliche Messergebnisse für Thallium und der Großteil der Selenergebnisse liegen über der Nachweisgrenze, jedoch unter der Bestimmungsgrenze des Verfahrens (0,8 mg/kg TM). Zur statistischen Auswertung werden die informativen Ergebnisse über der Nachweisgrenze herangezogen, die mit einer höheren Unsicherheit verbunden sind.

Tabelle 25: Auswertung der Einzelproben – Nickel, Vanadium, Zink und Zinn.

Parameter	Nickel	Vanadium	Zink	Zinn
eingesetzte Fraktion	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm	lutro, < 1 mm
Einheit	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Probenbezeichnung				
Container 1	19	7,0	190	20
Probe 1	11	4,8	150	22
Probe 2	30	6,9	220	23
Probe 3	56	10	490	920
Probe 4	16	6,2	420	10
Probe 5	80	6,3	390	12
Probe 6	18	8,0	200	25
Probe 7	11	7,2	280	12
Probe 8	21	7,0	570	33
Probe 9	14	6,1	15.000	17
Probe 10	17	4,9	680	16
Probe 11	31	4,2	520	44
Probe 12	17	6,2	280	26
Probe 13	110	9,4	7.200	24
Probe 14	25	4,4	130	60
Probe 15	17	7,7	15.000	23
Probe 16	61	4,8	440	24
Anzahl Ez	17	17	17	17
Mittelwert Ez	32	6,5	2.500	77
Median Ez	19	6,3	420	23
80 Perzentil Ez	51	7,6	650	31
10 Perzentil Ez	13	4,6	180	12
unteres Quartil (25 P)	17	4,9	220	17
oberes Quartil (75 P)	31	7,2	570	26
% RSD Ez	85	25	200	280
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	66	20	160	220
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	120	36	290	400

Tabelle 26: Auswertung der Einzelproben – Schwefel, Chlor und Brom¹⁴.

Parameter	Schwefel	Chlor	Brom
eingesetzte Fraktion	lutro, < 1 mm	lutro, < 0,5 mm	lutro, < 1 mm
Einheit	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Probenbezeichnung			
Container 1	1.600	9.300	200
Probe 1	2.100	14.000	40
Probe 2	1.700	8.200	150
Probe 3	1.800	11.000	40
Probe 4	2.000	8.900	40
Probe 5	1.700	8.600	40
Probe 6	1.600	11.000	40
Probe 7	1.500	12.000	40
Probe 8	2.300	17.000	80
Probe 9	2.300	12.000	500
Probe 10	1.600	9.900	70
Probe 11	1.600	17.000	70
Probe 12	1.600	11.000	50
Probe 13	1.800	10.000	600
Probe 14	1.800	12.000	40
Probe 15	1.900	8.300	60
Probe 16	2.600	8.200	800
Anzahl Ez	17	17	17
Mittelwert Ez	1.800	11.000	170
Median Ez	1.800	11.000	60
80 Perzentil Ez	2.100	12.000	190
10 Perzentil Ez	1.600	8.300	40
unteres Quartil (25 P)	1.600	8.900	40
oberes Quartil (75 P)	2.000	12.000	150
% RSD Ez	17	25	140
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	13	19	110
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	23	35	200

¹⁴Für die Berechnung und Darstellung der statistischen Kenngrößen wurden sämtliche Bromgehalte unter der Bestimmungsgrenze von 40 mg/kg TM mit dem Wert der Bestimmungsgrenze angegeben und der Wert zur Berechnung herangezogen.



Tabelle 27: Auswertung der Einzelproben – unterer und oberer Heizwert [Bezug roh bzw. wasserfrei „wf“].

Parameter	unterer Heizwert (roh), Inertanteil korrigiert	unterer Heizwert (wf), Inertanteil korrigiert	oberer Heizwert (wf), Inertanteil korrigiert
eingesetzte Fraktion	lutro, < 0,5 mm	lutro, < 0,5 mm	lutro, < 0,5 mm
Einheit	kJ/kg OP	kJ/kg TM	kJ/kg TM
Probenbezeichnung			
Container 1	13.300	18.300	19.600
Probe 1	12.600	19.500	20.700
Probe 2	13.800	19.600	20.900
Probe 3	14.700	21.300	22.600
Probe 4	11.800	18.500	19.800
Probe 5	14.400	21.000	22.400
Probe 6	13.100	20.300	21.600
Probe 7	12.600	19.800	21.100
Probe 8	12.200	20.400	21.700
Probe 9	12.400	19.600	20.800
Probe 10	13.600	21.900	23.200
Probe 11	12.900	19.600	20.900
Probe 12	12.500	20.100	21.400
Probe 13	12.300	19.800	21.100
Probe 14	12.800	20.200	21.400
Probe 15	12.600	19.500	20.800
Probe 16	13.100	20.000	21.300
Anzahl Ez	17	17	17
Mittelwert Ez	13.000	20.000	21.200
Median Ez	12.800	19.800	21.100
80 Perzentil Ez	13.500	20.400	21.700
10 Perzentil Ez	12.300	19.100	20.300
unteres Quartil (25 P)	12.500	19.600	20.800
oberes Quartil (75 P)	13.300	20.300	21.600
% RSD Ez	6	4	4
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	5	4	3
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	9	6	6

6.3 Mischproben und Varianzanalyse

Sämtliche Mischproben (Tagesmischproben TMP 1 bis 4 sowie ein- bzw. zweistufige Wochenmischproben (WMP aus Ez, WMP aus TMP)) wurden nach Abbildung 32 aufbereitet. Pro Mischprobe wurden insgesamt vier Analysenproben für die betreffenden Parameter hergestellt.

Aufgrund der geringen Einwaagen bei der Heizwertbestimmung (inkl. CHN-Analyse) mittels Kalorimeterbombe und der Chlorbestimmung nach Wurz-Schmitt wurden die mittels Rotorschnellmühle mit Siebeinsatz 0,5 mm aufbereiteten Proben eingesetzt – für die Analyse der Metalle, Selen, Arsen und Brom wurden entsprechend den Entwürfen des CEN/TC 343 die mittels Schneidmühle mit Siebeinsatz 1 mm zerkleinerten Proben (ohne Durchlaufen von Ebene 3) herangezogen.

Um den Effekt der Korngrößenverringerung auf die Standardabweichung der Analyseergebnisse bei gleichbleibender Einwaage für die Analyse von ausgewählten Metallen, Selen und Arsen zu testen, wurden zusätzliche Aufschlüsse von den mittels Rotorschnellmühle mit Siebeinsatz 0,5 mm aufbereiteten Tagesmischproben durchgeführt und ausgewertet. (Analysefeinheit aufgrund Zerkleinerungscharakteristik der Rotorschnellmühle rd. 50 % kleiner als Lochung des eingesetzten Siebringes, hier < 250 µm).

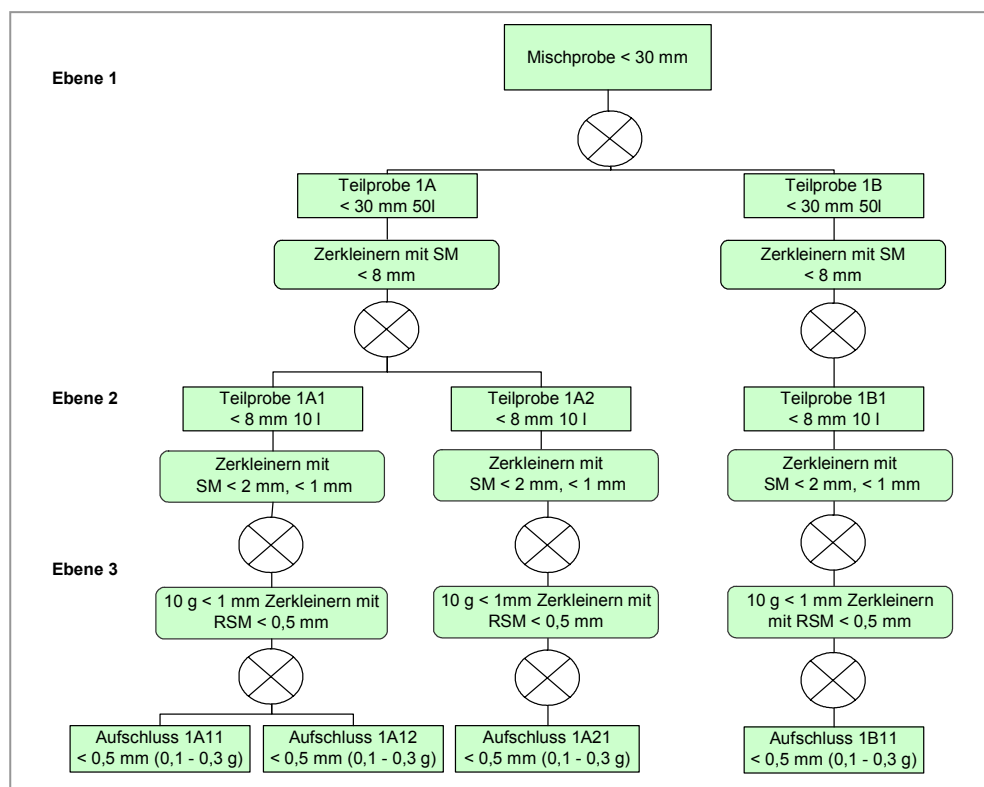


Abbildung 32: Aufbau zur Varianzanalyse zur Gewinnung von Vorinformationen betreffend Varianzen durch die Heterogenität der Probe, Probenaufbereitung und Analyse.

Für eine Varianzanalyse nach oben angeführtem Modell werden in der Literatur zumindest zehn Parallelproben vorgeschlagen¹⁵.

Um die Varianzanalyse im gegenständlichen Fall möglichst kostengünstig umsetzen zu können, wurde die Varianzanalyse anstatt mit zehn Parallelproben mittels sechs Mischproben (vier Tagesmischproben, zwei Wochenmischproben) durchgeführt. Um die Varianzkomponente durch die zu erwartenden unterschiedlichen Gehalte der Mischproben auszugleichen, wurden die einzelnen Analyseergebnisse für die Auswertung der Varianzanalyse durch Division durch den Erwartungswert in der jeweiligen Mischprobe normiert (Details zur Varianzanalyse mit Simulationsdaten für Chlor siehe Kapitel 12.2).

Die Auswertungen der Mischprobenanalysen und die Informationen betreffend die relativen Standardabweichungen (zufällige Komponenten) durch die Probenentteilung und Probenzerkleinerung sowie Analyse werden in den nachfolgenden Kapiteln dargestellt (Angabe auf ein bis zwei signifikante Stellen gerundet).

Zusätzlich zu den auf Basis der „kleinen Varianzanalyse“ über die Mischproben abgeschätzten „% RSD unabhängiger Aufschluss und Analyse“ (6 Freiheitsgrade) werden die mittleren Wiederholstandardabweichungen aus der Auswertung von insgesamt 19 Wiederholanalysen der Proben¹⁶ (Einzel- und Mischproben) der aufbereiteten heizwertreichen Fraktion mit aufgenommen (Darstellung in den Tabellen: Daten in Klammerausdruck).

Es ist zu beachten, dass aufgrund der geringen Probenanzahl für die Varianzanalyse die erhaltenen Werte Trends aufzeigen können – die Standardabweichungen sind jedoch mit höheren Unsicherheiten behaftet.

6.3.1 Auswertung der Mischproben (inkl. „kleine“ Varianzanalyse)

Die Daten beziehen sich auf die vor Ort manuell aussortierten Proben und dienen zur Abschätzung der Gehalte und Bandbreiten an umwelt- und verbrennungsrelevanten Parametern in einer simulierten ofenfertigen Fraktion aus mechanisch aufbereitetem Restmüll. Durch die weitere Berücksichtigung der Metallanteile (Fe, NFe) durch Verwendung von Literaturdaten und eigenen Sortieranalysen sind Rückschlüsse auf die Gesamtanteile in der heizwertreichen Fraktion (= heizwertreiche Fraktion 50–250 mm Output aus der Restmüll-Splittanlage) möglich.

¹⁵Falls höhere Aussagesicherheiten angestrebt werden, sind zumindest 30 bis 50 Parallelproben zu empfehlen – der Umsetzung der wünschenswerten deutlich höheren Probenanzahl für die Durchführung einer Varianzanalyse (eine Probe wird nach o. a. Schema durch vier Analysenproben repräsentiert) stehen zumeist der massive Aufwand im Zuge der Probenaufbereitung und Analyse und der dadurch verbundenen Kosten gegenüber.

¹⁶Zur Auswertung wurden insgesamt 19 Wiederholanalysen der Proben (Einzel- und Mischproben) der aufbereiteten heizwertreichen Fraktion herangezogen: 12 Proben je $n = 2$ und 7 Proben je $n = 3$, Normierung der Daten über den jeweiligen Probenmittelwert, Freiheitsgrade: 22 für Metalle, Arsen und Selen – 3 für Heizwert, Chlor und Brom.



Tabellen zur Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse

Die Ergebnisse in den Spalten zu den Analysenproben „1A11“ und „1A12“ wurden über zwei unabhängige Bestimmungen aus derselben aufbereiteten Analysenprobe (< 1 mm bzw. < 0,5 mm) erhalten. Die Unterschiede zwischen den beiden Ergebnissen sind durch die Heterogenität der Probe und durch Unsicherheiten bei Einwaage, Aufschluss und Analyse bedingt. Die Wiederholbarkeit von Aufschluss und Analyse wurde im Rahmen der qualitätssichernden Maßnahmen mittels Polyethylen-Referenzmaterialien EC 680 und EC 681 bestimmt und lag bei etwa 1 bis 7 % für Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber sowie im Bereich von 6 bis 14 % für Arsen, Schwefel und Brom.

Höhere Standardabweichungen bei zwei unabhängigen Bestimmungen aus der aufbereiteten Probe sind demnach auf die Heterogenität der Proben selbst zurückzuführen, da die Referenzmaterialien als homogene Materialien anzusehen sind. Verbesserungen im Hinblick auf niedrigere Standardabweichungen könnten nur mit Bestimmungsmethoden erzielt werden, die deutlich höhere Einwaagen benötigen.

Unterschiede zwischen dem berechneten Mittelwert aus den beiden unabhängigen Wiederholbestimmungen („1A11“ und „1A12“) und dem Ergebnis zur Analysenprobe „1A21“ sind auf die Probenteilung in Ebene 2 (< 8 mm) zurückzuführen.

Unterschiede zwischen dem Mittelwert aus Teilprobe 1A und dem Ergebnis der Analysenprobe „1B11“ sind auf die Probenteilung in Ebene 1 (30 mm) zurückzuführen. Unterschiedliche Ergebnisse auf Ebene 0 wären auf Variabilitäten zwischen verschiedenen Proben zurückzuführen.

Generell gilt, je höher die Differenzen der Bestimmungen auf jeder Ebene ausfallen, desto höher ist die resultierende Standardabweichung und desto heterogener ist die (aufbereitete) Probe.

Interpretation

Die Interpretation der erhaltenen Daten und ein Vergleich mit anderen Validierungsuntersuchungen im Rahmen eines EU-Projektes (QUOVADIS) finden sich in Kapitel 8.2.

Tabelle 28: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Antimon.

Antimon	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	87	120	110	200	160	110	130
TMP2	21	580	300	30	160	54	110
TMP3	52	130	91	31	61	27	44
TMP4	160	57	110	20	63	41	52
WMP aus TMPs	64	340	200	45	120	350	240
WMP aus Ez	160	70	110	190	150	150	150

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	110 (89–160)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	170 (72)	15
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	20
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-

Tabelle 29: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Arsen.

Arsen	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	1,3	1,2	1,3	0,93	1,1	1,2	1,1
TMP2	2,6	1,6	2,1	1,8	2,0	1,1	1,5
TMP3	2,1	1,7	1,9	2,0	1,9	1,1	1,5
TMP4	1,1	1,0	1,0	11	6,0	0,94	3,5
WMP aus TMPs	1,5	1,3	1,4	1,9	1,7	3,1	2,4
WMP aus Ez	1,1	1,5	1,3	1,1	1,2	1,0	1,1

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	42 (33–60)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	25 (13)	10
% RSD Probenteilung < 8 mm	80	-
% RSD Probenteilung < 30 mm		20



Tabelle 30: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Blei.

Blei	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	72	51	61	48	55	73	64
TMP2	93	79	86	120	100	140	120
TMP3	300	46	170	110	140	70	110
TMP4	300	81	190	150	170	100	130
WMP aus TMPs	120	91	100	210	160	64	110
WMP aus Ez	100	100	100	64	83	120	100

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	170 (130–240)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	90 (57)	30
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	20
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-

Tabelle 31: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Cadmium.

Cadmium	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	1,2	4,7	2,9	1,4	2,2	1,4	1,8
TMP2	2,1	3,8	3,0	44	24	7,6	16
TMP3	1,9	1,5	1,7	4,6	3,2	1,5	2,3
TMP4	2,0	0,8	1,4	1,1	1,3	3,4	2,3
WMP aus TMPs	2,6	13	8,0	7,8	7,9	2,4	5,2
WMP aus Ez	2,1	3,2	2,7	2,0	2,3	1,5	1,9

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	120 (93–170)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	90 (52)	15
% RSD Probenteilung < 8 mm	50	-
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	10



Tabelle 32: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Chrom.

Chrom	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	130	77	100	87	95	57	76
TMP2	150	91	120	150	130	180	160
TMP3	140	160	150	130	140	190	160
TMP4	110	100	110	120	110	120	110
WMP aus TMPs	180	120	150	130	140	87	110
WMP aus Ez	120	120	120	180	150	100	130

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	44 (34–62)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	30 (21)	-
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	-
% RSD Probenteilung < 30 mm	20	-

Tabelle 33: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Kalium.

Kalium	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	3.300	3.100	3.200	2.400	2.800	2.800	2.800
TMP2	2.800	3.000	2.900	3.100	3.000	3.000	3.000
TMP3	3.200	2.900	3.000	3.100	3.100	3.400	3.200
TMP4	2.700	2.400	2.500	2.500	2.500	2.900	2.700
WMP aus TMPs	2.800	2.800	2.800	3.000	2.900	3.300	3.100
WMP aus Ez	2.700	3.100	2.900	2.400	2.600	2.800	2.700

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	10 (7–14)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	8 (7)	-
% RSD Probenteilung < 8 mm	7	-
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-



Tabelle 34: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Kobalt.

Kobalt	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	3,7	3,4	3,5	3,4	3,5	3,7	3,6
TMP2	8,0	2,9	5,5	2,7	4,1	3,3	3,7
TMP3	7,1	5,0	6,0	6,4	6,2	5,3	5,7
TMP4	4,0	5,5	4,7	6,4	5,6	5,5	5,5
WMP aus TMPs	5,0	3,4	4,2	3,6	3,9	5,3	4,6
WMP aus Ez	3,7	3,8	3,8	3,5	3,6	5,3	4,5

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	230 (180–330)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	40 (48)	10
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	20
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-

Tabelle 35: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Kupfer.

Kupfer	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	53	6.900	3.500	68	1.800	730	1.300
TMP2	360	43	200	38	120	870	490
TMP3	58	62	60	49	54	61	58
TMP4	3.000	1.300	2.100	140	1.100	82	600
WMP aus TMPs	610	72	340	140	240	75	160
WMP aus Ez	940	550	750	810	780	1.300	1.000

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	240 (180–330)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	200 (89)	70
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	100
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-



Tabelle 36: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Mangan.

Mangan	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	110	120	110	88	100	95	98
TMP2	130	89	110	110	110	120	120
TMP3	160	95	130	120	120	88	110
TMP4	90	100	95	78	87	72	79
WMP aus TMPs	120	91	100	78	91	90	90
WMP aus Ez	90	120	100	82	93	120	110

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	57 (45–81)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	25 (19)	20
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	25
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-

Tabelle 37: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Molybdän.

Molybdän	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	3,6	1,6	2,6	1,8	2,2	1,8	2,0
TMP2	1,7	3,0	2,4	3,2	2,8	2,1	2,5
TMP3	2,0	1,8	1,9	2,2	2,0	2,1	2,1
TMP4	1,6	1,5	1,5	1,6	1,5	1,6	1,6
WMP aus TMPs	2,3	1,9	2,1	1,6	1,8	2,2	2,0
WMP aus Ez	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	1,5	1,7

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	37 (29–52)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	33 (20)	-
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	-
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-



Tabelle 38: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Natrium.

Natrium	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	3.600	3.200	3.400	3.200	3.300	3.600	3.400
TMP2	4.000	4.100	4.000	4.000	4.000	3.200	3.600
TMP3	5.000	3.700	4.400	3.800	4.100	4.000	4.100
TMP4	4.600	3.800	4.200	4.900	4.500	3.400	4.000
WMP aus TMPs	4.100	4.000	4.100	4.100	4.100	3.600	3.900
WMP aus Ez	3.700	4.600	4.200	4.500	4.300	3.400	3.900

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	18 (14–25)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	13 (10)	-
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	-
% RSD Probenteilung < 30 mm	10	-

Tabelle 39: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Nickel.

Nickel	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	29	16	23	17	20	19	20
TMP2	35	43	39	55	47	29	38
TMP3	21	27	24	130	77	16	47
TMP4	26	15	21	15	18	21	20
WMP aus TMPs	27	17	22	25	23	25	24
WMP aus Ez	30	31	31	39	35	21	28

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	85 (66–120)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	30 (32)	-
% RSD Probenteilung < 8 mm	60	-
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-



Tabelle 40: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Quecksilber.

Quecksilber	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,08	0,07
TMP2	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,14
TMP3	0,10	0,13	0,12	0,12	0,12	0,11	0,11
TMP4	0,76	0,70	0,73	0,96	0,84	0,86	0,85
WMP aus TMPs	0,14	0,13	0,14	0,12	0,13	3,1	1,6
WMP aus Ez	0,29	0,37	0,33	0,28	0,31	0,26	0,29

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	270 (210–390)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	12 (13)	-
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	-
% RSD Probenteilung < 30 mm	50	-

Tabelle 41: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Selen.

Selen	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	0,2	1,2	0,7	0,1	0,4	0,3	0,4
TMP2	0,1	0,1	0,1	9,6	4,8	0,2	2,5
TMP3	0,1	0,6	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3
TMP4	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3
WMP aus TMPs	0,2	0,8	0,5	0,3	0,4	0,4	0,4
WMP aus Ez	0,3	0,1	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	95 (74–130)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	110 (59)	25
% RSD Probenteilung < 8 mm	80	20
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-



Tabelle 42: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Thallium (informative Werte über der Nachweisgrenze und unter der Bestimmungsgrenze).

Thallium	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	0,05	0,06	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05
TMP2	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07
TMP3	0,08	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
TMP4	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
WMP aus TMPs	0,07	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06
WMP aus Ez	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	18 (14–25)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	15 (15)	7
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	15
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	25

Tabelle 43: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Vanadium.

Vanadium	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	7,0	6,9	7,0	6,2	6,6	7,0	6,8
TMP2	7,7	7,0	7,3	7,9	7,6	7,6	7,6
TMP3	7,4	7,0	7,2	6,8	7,0	8,1	7,5
TMP4	7,5	6,4	7,0	4,7	5,9	5,5	5,7
WMP aus TMPs	6,9	6,9	6,9	6,8	6,8	6,4	6,6
WMP aus Ez	10	7,0	8,5	7,2	7,9	6,3	7,1

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	25 (20–36)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	14 (11)	14
% RSD Probenteilung < 8 mm	5	-
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-



Tabelle 44: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Zink.

Zink	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	180	160	170	140	150	190	170
TMP2	1.600	400	980	290	640	240	440
TMP3	290	470	380	290	330	280	310
TMP4	2.600	650	1.600	2.300	1.900	220	1.100
WMP aus TMPs	290	230	260	270	270	300	290
WMP aus Ez	340	310	320	320	320	1.200	760

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	200 (160–290)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	95 (54)	75
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	90
% RSD Probenteilung < 30 mm	30	-

Tabelle 45: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Zinn.

Zinn	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	16	22	19	15	17	20	18
TMP2	17	6	12	5	8	16	12
TMP3	530	20	280	16	150	19	83
TMP4	29	28	28	42	35	33	34
WMP aus TMPs	10	10	10	9	10	29	19
WMP aus Ez	24	12	18	27	23	35	29

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	280 (220–400)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	180 (50)	65
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	50
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-



Tabelle 46: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Schwefel.

Schwefel	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP1 (Container 1)	1.700	1.700	1.700	1.800	1.800	1.600	1.700
TMP2	1.800	1.900	1.900	2.000	1.900	2.300	2.100
TMP3	2.300	2.100	2.200	2.100	2.100	2.400	2.200
TMP4	2.100	1.900	2.000	2.200	2.100	1.900	2.000
WMP aus TMPs	2.100	2.400	2.300	2.200	2.200	2.000	2.100
WMP aus Ez	2.100	2.500	2.300	2.300	2.300	1.800	2.100

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	17 (13–22)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	8 (5)	-
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	-
% RSD Probenteilung < 30 mm	8	-

Tabelle 47: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Chlor.

Chlor	Analysen- probe 1A11 < 0,5 mm	Analysen- probe 1A12 < 0,5 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 0,5 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 0,5 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP2	9.900	8.360	9.130	8.460	8.790	13.900	11.300
TMP3	12.600	9.910	11.300	11.200	11.200	12.900	12.000
TMP4	10.300	10.100	10.200	10.300	10.200	10.500	10.400

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	-	25 (19–35)
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	-	10 (10)
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	-
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	20



Tabelle 48 Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – unterer Heizwert.

unterer Heizwert, Inertstoffkorrigiert	Analysen- probe 1A11 < 0,5 mm	Analysen- probe 1A12 < 0,5 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 0,5 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 0,5 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	kJ/kg OP ¹⁷	kJ/kg OP	kJ/kg OP	kJ/kg OP	kJ/kg OP	kJ/kg OP	kJ/kg OP
TMP2	12.600	12.400	12.500	12.900	12.700	12.400	12.500
TMP3	12.100	10.300	11.200	11.500	11.400	12.000	11.700
TMP4	12.800	13.100	13.000	12.300	12.600	12.600	12.600

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	-	6 (5–9)
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	-	7 (7)
% RSD Probenentteilung < 8 mm	-	-
% RSD Probenentteilung < 30 mm	-	-

¹⁷ OPAbkürzung für Originalprobe

Tabelle 49: Auswertung der Mischproben und Varianzanalyse – Brom (Gehalte unter der Bestimmungsgrenze von 40 mg/kg TM wurden mit dem Wert der Bestimmungsgrenze für die Berechnung herangezogen).

Brom	Analysen- probe 1A11 < 1 mm	Analysen- probe 1A12 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A1	Analysen- probe 1A21 < 1 mm	Mittelwert Teilprobe 1A	Analysen- probe 1B11 < 1 mm	Mittelwert Mischprobe
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
TMP2	45	40	43	45	44	43	43
TMP3	160	400	280	220	250	140	200
TMP4	190	400	300	500	400	260	330

Relative Standardabweichungen (Bezug Gesamtmittelwert)	Fraktion < 1 mm	Fraktion < 0,5 mm
% RSD Einzelproben	140 (110–200)	-
% RSD unabhängiger Aufschluss, Analyse (mittlere Wiederholstandardabweichung)	60 (50)	-
% RSD Probenteilung < 8 mm	-	-
% RSD Probenteilung < 30 mm	-	-





7 MESSWERTE UND AUSWERTUNG – PROBEN AUS VERBRENNUNGSVERSUCH

7.1 Aufschlussvergleich

Im Zuge der Methodenentwicklung und Validierung wurde ein Aufschlussvergleich für die in den Tabellen gelisteten Parameter (mit Ausnahme von Chlor und Brom) zwischen der im Abfallbereich vorgeschriebenen Aufschlussmethode mit der zum Zeitpunkt der Durchführung vorliegenden Ausarbeitungen des CEN/TC 343 Ersatzbrennstoffe durchgeführt.

- Aufschluss mittels Mikrowellengerät mit einem Gemisch aus Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Salzsäure für die anschließende Bestimmung der Elemente im Abfall gemäß ÖN EN 13656 (Ausgabe 2002-12-01)
– Kurzbezeichnung: Abfall-Methodik.
- CEN/TC 343/WG5: Solid Recovered Fuels. Chemical Test Methods. Solid Biofuels – Determination of minor elements. Dokument N44, WG 5 (Ausgabe 2004-06-03)
– Kurzbezeichnung: Ersatzbrennstoff-Methodik.

Aufschlussvergleich

Die im Rahmen des Projektes in Schlacke und Asche zu analysierenden Parameter Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kalium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Quecksilber, Selen, Vanadium und Zink können gemäß modifizierter CEN/TC 343-Methodik aufgeschlossen werden – die Aufschlussmethoden liefern vergleichbare Gehalte bei den untersuchten Mischproben und Referenzmaterialien für Schlacke und Asche. Drastische Minderbefunde wurden jedoch bei Aluminium, Kalzium, Eisen und Magnesium erhalten. Für diese Parameter sollten zur Auswertung generell die Gehalte nach EN Abfall-Methodik herangezogen werden.

Die Analysenergebnisse werden auf den nachfolgenden Seiten dargestellt (Berechnung erfolgt genau – Angabe sämtlicher Ergebnisse auf ein bis zwei signifikante Stellen gerundet).

Im Zuge der qualitätssichernden Maßnahmen wurden gemeinsam mit den Mischproben Referenzmaterialien mit aufgeschlossen und analysiert. Die Ergebnisse der Referenzmaterialien werden im Anhang dargestellt (siehe Kapitel 13.4).

7.1.1 Auswertung der Schlacke- und Aschemischproben – Aufschluss gemäß EN Abfall-Methodik

Tabelle 50: Analysenergebnisse der Schlacke- und Aschemischproben, Aufschluss nach Abfall-Methodik (auf 1 bis 2 sign. Stellen gerundet).

Abfall-Methodik		TM lutro _{OP}	TM 105 °C _{lutro}	Aluminium	Antimon	Arsen	Blei
Bezeichnung	Gewicht in g			mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Mischprobe Asche 1	3.250	-	99	49.000	1.300	21	4.800
Mischprobe Asche 2	3.250	-	99	51.000	1.200	28	4.400
Mischprobe Asche 3	3.250	-	99	37.000	1.200	19	4.300
Mittelwert				46.000	1.200	23	4.500
SD				7.500	64	5	300
% RSD				16	5	22	7
Mischprobe Schlacke 1	6.250	88	98	11.0000	120	9	490
Mischprobe Schlacke 2	6.250	88	98	51.000	140	13	930
Mischprobe Schlacke 3	6.250	88	98	52.000	130	13	990
Mittelwert				72.000	130	12	800
SD				35.000	9	2	280
% RSD				49	7	19	34



Tabelle 51: Analysenergebnisse der Schlacke- und Aschemischproben, Aufschluss nach Abfall-Methodik (auf 1 bis 2 sign. Stellen gerundet).

Abfall-Methodik	Brom	Cadmium	Chlor	Chrom	Kalium	Kobalt
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Mischprobe Asche 1	1.400	210	100.000	330	45.000	29
Mischprobe Asche 2	1.400	190	100.000	310	45.000	30
Mischprobe Asche 3	1.400	190	99.000	320	45.000	28
Mittelwert	1.400	190	100.000	320	45.000	29
SD	-	13	1.600	7	250	1
% RSD	-	7	2	2	1	4
Mischprobe Schlacke 1	< 250	5,6	5.600	390	9.700	35
Mischprobe Schlacke 2	< 250	7,8	6.500	350	9.400	31
Mischprobe Schlacke 3	< 250	5,2	6.100	380	9.900	39
Mittelwert	-	6,2	6.100	370	9.600	35
SD	-	1,4	460	21	220	4
% RSD	-	23	8	6	2	10

Tabelle 52: Analysenergebnisse der Schlacke- und Aschemischproben, Aufschluss nach Abfall-Methodik (auf 1 bis 2 sign. Stellen gerundet).

Abfall-Methodik	Kupfer	Mangan	Molybdän	Natrium	Nickel	Quecksilber	Selen
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Mischprobe Asche 1	890	470	21	44.000	54	11	14
Mischprobe Asche 2	1.100	570	19	45.000	100	13	23
Mischprobe Asche 3	890	490	19	43.000	52	12	14
Mittelwert	950	510	20	44.000	69	12	17
SD	91	54	1	1.000	27	1	5
% RSD	10	10	6	2	39	6	30
Mischprobe Schlacke 1	2.000	1.100	10	22.000	72	0,20	4,5
Mischprobe Schlacke 2	1.800	670	8	24.000	75	0,26	5,4
Mischprobe Schlacke 3	5.100	670	39	25.000	110	0,22	4,9
Mittelwert	3.000	800	19	23.000	84	0,23	4,9
SD	1.900	230	17	1.700	19	0,03	0,4
% RSD	63	29	90	7	22	14	9



Tabelle 53: Analysenergebnisse der Schlacke- und Aschemischproben, Aufschluss nach Abfall-Methodik (auf 1 bis 2 sign. Stellen gerundet).

Abfall-Methodik	Thallium	Vanadium	Zink	Zinn
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Mischprobe Asche 1	1,6	25	15.000	760
Mischprobe Asche 2	1,3	21	15.000	830
Mischprobe Asche 3	1,6	26	14.000	700
Mittelwert	2	24	15.000	760
SD	0,2	3	960	65
% RSD	13	11	7	9
Mischprobe Schlacke 1	0,12	42	2.100	120
Mischprobe Schlacke 2	0,11	37	2.800	120
Mischprobe Schlacke 3	0,10	36	2.100	100
Mittelwert	0,11	38	2.300	110
SD	0,01	3	410	12
% RSD	9	8	18	11

7.1.2 Auswertung der Schlacke- und Aschemischproben – Aufschluss gemäß CEN Entwurf Ersatzbrennstoffe-Methodik, modifiziert

Tabelle 54: Analysenergebnisse der Schlacke- und Aschemischproben, Aufschluss nach Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert (auf 1 bis 2 sign. Stellen gerundet).

Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert		TM lutro _{OP}	TM 105 °C _{lutro}	Aluminium	Antimon	Arsen	Blei
Bezeichnung	Gewicht in g	%	%	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Mischprobe Asche 1	3.250	-	99	1.700	1.300	21	5.300
Mischprobe Asche 2	3.250	-	99	2.800	1.300	21	5.000
Mischprobe Asche 3	3.250	-	99	2.000	1.300	21	5.000
Mittelwert				2.200	1.300	21	5.100
SD				550	17	0,05	160
% RSD				25	1,3	0,25	3,2
Mischprobe Schlacke 1	6.250	88	98	8.200	180	12	680
Mischprobe Schlacke 2	6.250	88	98	5.600	140	16	840
Mischprobe Schlacke 3	6.250	88	98	6.700	140	15	660
Mittelwert				6.900	150	14	730
SD				1.300	20	2,0	95
% RSD				19	13	14	13



Tabelle 55: Analysenergebnisse der Schlacke- und Aschemischproben, Aufschluss nach Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert (auf 1 bis 2 sign. Stellen gerundet).

Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert	Brom	Cadmium	Chlor	Chrom	Kalium	Kobalt
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Mischprobe Asche 1	1.400	210	100.000	400	46.000	28
Mischprobe Asche 2	1.400	190	100.000	200	44.000	31
Mischprobe Asche 3	1.400	190	99.000	380	44.000	33
Mittelwert	1.400	200	100.000	330	45.000	31
SD	-	12	1.600	110	1.300	2,5
% RSD	-	6	2	33	3	8
Mischprobe Schlacke 1	< 250	5,5	5.600	310	11.000	35
Mischprobe Schlacke 2	< 250	6,7	6.500	250	10.000	33
Mischprobe Schlacke 3	< 250	7,2	6.100	240	11.000	34
Mittelwert	-	6,5	6.100	270	11.000	34
SD	-	0,9	460	39	400	1,3
% RSD	-	14	8	15	4	4

Tabelle 56: Analysenergebnisse der Schlacke- und Aschemischproben, Aufschluss nach Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert (auf 1 bis 2 sign. Stellen gerundet).

Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert	Kupfer	Mangan	Molybdän	Natrium	Nickel	Quecksilber	Selen
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Mischprobe Asche 1	910	480	19	39.000	56	10	11
Mischprobe Asche 2	870	500	19	41.000	60	9	11
Mischprobe Asche 3	860	490	19	36.000	66	9	11
Mittelwert	880	490	19	39.000	61	9	11
SD	23	8	0	2.400	5	0,4	0,2
% RSD	3	2	2	6	8	5	2
Mischprobe Schlacke 1	2.000	740	10	24.000	65	0,14	1,7
Mischprobe Schlacke 2	2.100	790	11	20.000	80	0,20	1,7
Mischprobe Schlacke 3	2.600	680	11	23.000	100	0,19	1,3
Mittelwert	2.200	740	11	22.000	82	0,18	1,6
SD	350	55	1	1.900	19	0,03	0,2
% RSD	15	8	7	9	23	17	15



Tabelle 57: Analysenergebnisse der Schlacke- und Aschemischproben, Aufschluss nach Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert (auf 1 bis 2 sign. Stellen gerundet).

Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert	Thallium	Vanadium	Zink	Zinn
Bezeichnung	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Mischprobe Asche 1	1,9	27	16.000	770
Mischprobe Asche 2	1,9	28	15.000	750
Mischprobe Asche 3	1,8	27	15.000	740
Mittelwert	1,9	27	15.000	750
SD	0,1	0,6	410	12
% RSD	2,8	2	3	2
Mischprobe Schlacke 1	0,14	42	2.700	120
Mischprobe Schlacke 2	0,12	43	2.500	130
Mischprobe Schlacke 3	0,16	39	2.500	210
Mittelwert	0,14	41	2.500	160
SD	0,02	2	120	50
% RSD	16	5	5	32

8 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

8.1 Sortieranalyse

Die Sortieranalyse von 1 m³ der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm ergibt die Hauptanteile (> 1 Gewichts%) Papier und Kartonagen, Kunststoffe, Textilien, Holz, Hygieneartikel (Binden, Windeln), Biogene Abfälle sowie Metalle und Materialverbunde.

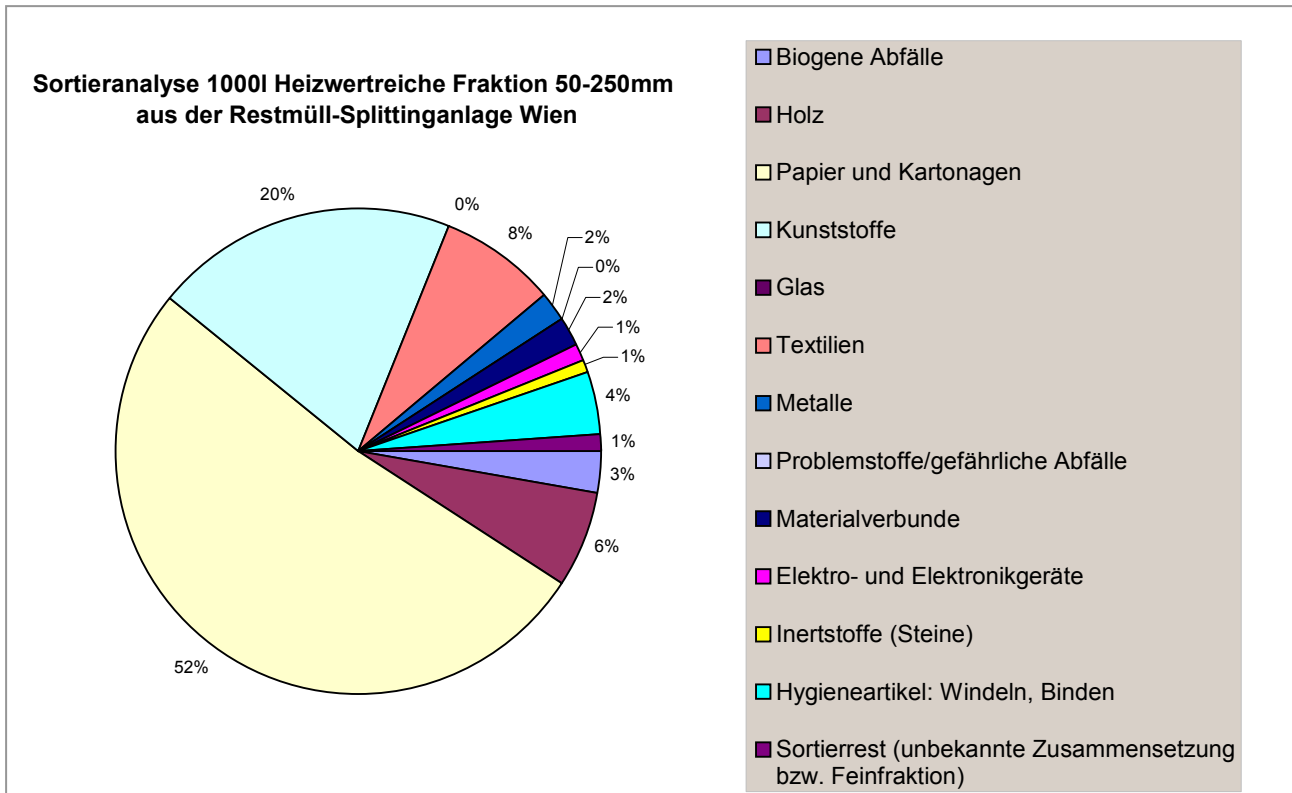


Abbildung 33: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Sortieranalyse, heizwertreiche Fraktion 50–250 mm, gerundet.

Diskussion

Die Zusammensetzung des Restmülls wird maßgeblich vom Einzugsbereich und von der Intensität der getrennten Abfallerfassung beeinflusst. Die im Vergleich mit anderen Quellen deutlich höheren Papier und Kartonagenanteile in der heizwertreichen Fraktion der Restmüll-Splittanlage werden Untersuchungen und Berechnungen aus Deutschland zufolge nach Aufteilung der Stofffraktionen von Restabfällen aus Haushalten (80 mm bis 200 mm) durch Querstromsichtung erhalten (WAGNER et al. 1999). Mangels verfügbarer Kapazitäten während der Aufbereitung der Proben konnte vor Ort keine weitere Sortieranalyse durchgeführt werden. Grundsätzlich lässt der Vergleich mit anderen Quellen darauf schließen, dass ein deutlicher Anreicherungseffekt ($f \sim 2$) bei Papier und Kartonagen bereits durch die Vorklassierung mit Trommelsieben und anschließender Fe- und NFe-Abscheidung auftritt. Der Unterschied beim Papieranteil in der heizwertreichen Fraktion der Restmüll-Splittanlage Wien (rd. 52 %) zum Anteil einer anderen Anlage (ZEMKA, rd. 13 %) kann u. a. auf das unterschiedliche Trennverhalten in Abhängigkeit vom Einzugsgebiet Stadt bzw. Land zurückgeführt werden (siehe Tabelle 58).

Tabelle 58: Informative Gegenüberstellung der Sortieranalyse mit anderen Quellen und Restmüllzusammensetzung.

	Splittinganlage Wien heizwertreiche Fraktion 50–250 mm unzerkleinert	ZEMKA Zell am See heizwertreiche Fraktion > 100 mm Input I unzerkleinert PROCHASKA et. al (2004b)	ZEMKA Zell am See heizwertreiche Fraktion > 100 mm Input II unzerkleinert PROCHASKA et. al (2004b)	Restabfall Korngrößen- klasse 80–200 mm (Versuch) WAGNER et. al (1999)	Restabfall Korngrößen- klasse 80–200 mm Leichtfraktion durch Querstrom- sichtung (Versuch) WAGNER et. al (1999)	Restmüll- zusammen- setzung BAWP 1998	Restmüll- zusammen- setzung 4 Sortieranalys en NELLES et al. (1998) Bruck a. d. Mur, Mürz- zuschlag
Charakteristik (Einzugsbereich, Zeitraum der Probenahme)	Stadt, Juni 2005	Land, März/April 2004	Land, März/April 2004	Haushalte Deutschland	Haushalte Deutschland		
Siebschnitt	50–250 mm	> 100 mm	> 100 mm	80–200 mm	80–200 mm	-	-
Gesamtmenge	89 kg (1000 l)	63 kg	76 kg	k. A.	k. A.	-	-
Sortierfraktionen	Gewichts%	Gewichts%	Gewichts%	Gewichts%	Gewichts%	Gewichts%	Gewichts%
Biogene Abfälle	2,8	2,4	1,7	12	5	29,7	17,2
Holz	6,4			4	1	1,1	
Papier und Kartonagen	51,7	12,9	13,5	19	50	13,5	6,5
Kunststoffe	20,1	22	24,5	11	24	10,6	5,7
Glas	0,2					4,4	
Textilien	7,6	21,2	19,2	7	9	4,1	5,6
Metalle	2,0	2,7	2,8	12	1	4,5	3,6
Problemstoffe/gefährliche Abfälle	0	0	0	1		0,9	0,5
Materialverbunde	1,9	4,1	5,2	6	8	13,8	2,7
Elektro- und Elektronikgeräte	1,3			1			
Inertstoffe (Steine)	0,8			2		3,8	6,9
Hygieneartikel: Windeln, Binden	4,2			5			13,5
Sortierrest (unbekannte Zusammensetzung bzw. Feinfraktion)	1,0					13,6	
Glas, Steine, Keramik		0	0,03	22			2,9
Feinanteil < 10 mm		9,2	8,5				27
Restfraktion < 30 mm		25,4	24,5				4,3
sonstige Abfälle							
Holz, Gummi, Leder							3,5



8.2 Heizwertreiche Fraktion – Interpretation der Varianzanalysedaten

Die Ergebnisse der Varianzanalyse zeigen generell, dass die Hauptursache der Streuung in der Heterogenität der auf < 1 mm aufbereiteten heizwertreichen Fraktion liegt – die Streuungen aus Ebene 1 und 2 sind durch die Standardabweichung bei unabhängigen Einwaagen für die Aufschlüsse überlagert. Die abgeschätzten Varianzen der Probenvorbereitung und Analyse fallen insbesondere bei Schwermetallen sehr hoch aus – im Vergleich dazu sind die verbrennungsrelevanten Parameter wie z. B. Chlor, Heizwert, Schwefel bzw. Natrium und Kalium zu nennen, die nur geringe Streuungen aufweisen.

Aus den erhaltenen Ergebnissen (insbes. Metalle) kann abgeleitet werden, dass wesentlich höhere Einwaagen als 0,3 g der heizwertreichen Fraktion < 1 mm erforderlich wären, um den Einfluss von Einzelpartikeln mit höheren Gehalten (z. B. PVC) oder insbesondere Schadstoffträgerpartikel mit hohem Schadstoffgehalt (z. B. Metalle) zu minimieren.

Der Einfluss der Aufbereitung mittels Rotorschnellmühle (Siebeinsatz 0,5 mm) für die Metalle wurde ebenfalls untersucht – die Streuungen der aufgeschlossenen Analysenproben (Hauptanteil < 250 µm)¹⁸ sind zum Teil geringer als die Streuung der Aufschlusslösungen (< 1 mm) – der Effekt der Verringerung der Streuung könnte jedoch auch durch wiederholte Aufschlüsse/Bestimmungen aus einer aufbereiteten Probe < 1 mm erzielt werden (z. B. nach dem Aufschluss Vereinigen von vier getrennten Aufschlüssen zu je 0,3 g zu einer Messlösung oder getrennte Bestimmung und rechnerische Mittelwertbildung).

8.2.1 Vergleich der Ergebnisse dieser Studie mit dem Validierungsprojekt QUOVADIS (2005)

Die Rückschlüsse aus dieser Studie bestätigen die im Rahmen des EU-Projektes QUOVADIS (2005) – „Report on the validation of the sampling procedures including recommendations to TC 343 for the eventual revision of the TS before its upgrade to a European standard“ – erhobenen Daten. Im Rahmen des Validierungsprojektes wurden fünf verschiedene Anlagen der EU (zwei Anlagen in Belgien, jeweils eine Anlage in den Niederlanden, in Frankreich und in Deutschland) von je fünf unterschiedlichen Probenehmern nach einem zuvor definierten Probenahmeplan beprobt. Pro Anlage und Probenehmer wurden zwei Mischproben gezogen. Die weitere Aufarbeitung und Analytik der gezogenen Proben (10) wurde in einem Labor durchgeführt.

Beprobt wurden Ersatzbrennstoffe in Form von Pellets (Herstellung aus Siedlungsabfällen, Korngröße 15 mm, Schüttdichte 300 kg/m³), pulverförmige Ersatzbrennstoffe aus ausgewählten Abfallströmen (< 1 mm, Schüttdichte 500 kg/m³, Einsatzgebiet: Zementindustrie), Ersatzbrennstoffe in Form von Pellets, die aus ausgewählten industriellen Abfällen hergestellt wurden (16 mm Korngröße, Schüttdichte 300 kg/m³) und Ersatzbrennstoffe-Granulat, das aus der Grobkornfraktion von Siedlungsabfällen hergestellt wurde (16 mm Korngröße, 500 kg/m³).

¹⁸Bei der verwendeten Zentrifugalmühle können jedoch die Gehalte wie Molybdän, Nickel und Chrom nicht zur Auswertung herangezogen werden, da zum Zeitpunkt der Durchführung der Arbeiten kein anderes Material als rostfreier Edelstahl zur Zerkleinerung zur Verfügung stand.



Die Beprobung von Altreifen (Chips) wurde durchgeführt – von einer Aufarbeitung der Proben im Labor wurde im Rahmen der Validierungstudie jedoch abgesehen, da der veranschlagte Personalaufwand (rd. 100 Personentage zur Aufarbeitung von 10 Proben Altreifen (Chips)) den Rahmen des Validierungsprojektes gesprengt hätte.

Die Autoren der Validierungsstudie kamen zum Schluss, dass die beiden Mischproben für einige Parameter – wie Trockenmasse, Heizwert, Kobalt, Nickel, Mangan und Vanadium – vergleichbare Ergebnisse lieferten, bei anderen Parametern (wie z. B. Antimon, Arsen, Cadmium, Kupfer) vergleichbare Ergebnisse jedoch nur zufällig auftraten. Die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen der Ergebnisse für sämtliche Parameter der pulverförmigen Ersatzbrennstoffe aus ausgewählten Abfallströmen (< 1 mm, Einsatzgebiet: Zementindustrie) lagen deutlich unterhalb der Standardabweichungen der restlichen Ersatzbrennstoffergebnisse.

Nach Ansicht der Autoren müsste der größte Fehlerbeitrag (Unsicherheit) nicht in der Probenahme sondern in den Stufen der Probenvorbereitung, im Aufschluss und in der Analyse angesiedelt sein (insbesondere, da die aufbereiteten Analysenproben < 1 mm (auch < 0,5 mm) noch sehr heterogene Eigenschaften, vor allem im Hinblick auf Spurenelemente, zeigten). Weiters traten im Zuge der Auswertung häufig Ausreißer auf, die nicht unbedingt auf analytische Fehler zurückzuführen waren, und daher nicht so einfach eliminiert werden konnten.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Probenteilung konnten im Rahmen von QUOVADIS keine signifikanten Unterschiede zwischen Riffelteilung und Viertelungsverfahren festgestellt werden.

Die Autoren empfehlen, Ersatzbrennstoffqualitäten jedenfalls durch Parallelansätze zu bestimmen – d. h. mindestens zwei unabhängige Ansätze von der Stufe der Probenahme bis zur Analyse.



8.3 Heizwertreiche Fraktion – Ergebnisse und Diskussion der Einzelproben und Mischproben

Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung der zugrunde liegenden 17 unabhängigen Bestimmungen¹⁹ konnte nicht verworfen werden für: Aluminium gesamt, Arsen, Chlor, Chrom, Kalium, Molybdän, Natrium, Thallium, Vanadium, Schwefel und unterer Heizwert. Die Parameter Mangan, Antimon, Blei, Brom, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Selen, Zink und Zinn zeigten Abweichungen von einer Normalverteilung – es handelte sich um eher linkssteile Verteilungen.

Tabelle 59: Abhängigkeit der statistischen Kenngrößen von der Schiefe der Verteilung.

Verteilung	Verhalten der statistischen Kenngrößen
rechtsschief oder linkssteil	MW > Median > Modus
linksschief oder rechtssteil	MW < Median < Modus
symmetrisch	MW = Median = Modus

Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben

In den nachfolgenden Abbildungen werden die Ergebnisse der getrennt analysierten Einzelproben graphisch in Form von Balken dargestellt und die berechneten statistischen Kenngrößen (Mittelwerte aus Einzelproben, Median aus Einzelproben sowie 80 Perzentil aus Einzelproben) als Linien abgebildet.

Die Ergebnisse der analysierten Wochenmischproben (einstufig) werden als strichlierte Linien zum graphischen Vergleich mit den berechneten Mittelwerten aus den Einzelproben (MW aus Ez) aufgenommen.

Die Spannweiten (+/-) stellen die mittleren Wiederholstandardabweichungen der zugrunde liegenden Daten dar, die für die Metalle, Arsen und Selen auf Basis von 16 Proben (je n = 2) und 3 Proben (je n = 3) und für Heizwert, Chlor und Brom auf Basis von 3 Proben (je n = 2) abgeschätzt wurden.

Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben

Zum Vergleich der Probenahmemittelung durch Analyse von Mischproben (Tagesmischproben und Wochenmischproben) mit den berechneten Mittelwerten über die jeweils zugehörigen Einzelproben wurden die Mischproben als helle Balken dargestellt – die über die Einzelprobenergebnisse berechneten Mittelwerte und Mediane werden durch Balken in farbigen Abstufungen abgebildet. Die Liniendarstellung hebt die über 17 unabhängige Einzelproben berechneten statistischen Kenngrößen (Mittelwert, Median und 80 Perzentil) hervor.

Die Spannweiten (+/-) stellen die mittleren Wiederholstandardabweichungen der zugrunde liegenden Daten dar, die für die Metalle, Arsen und Selen auf Basis von 16 Proben (je n = 2) und 3 Proben (je n = 3) und für Heizwert, Chlor und Brom auf Basis von 3 Proben (je n = 2) abgeschätzt wurden.

¹⁹Für die Darstellung von Histogrammen der Datenverteilungen und für den Test auf die Hypothese des Vorliegens einer Normalverteilung sind Datensätze mit zumindest rd. 30 Einträgen zu empfehlen (höhere Aussagekraft). Der Test auf Normalverteilung wurde nach Kolmogoroff-Smirnov durchgeführt (Vorteile bei geringeren Datenumfängen, HARTUNG et al. 1989).

Gegenüberstellung der Ergebnisse der heizwertreichen Fraktion mit den indirekt ermittelten Daten durch Bilanzierung des Verbrennungsversuches unter Berücksichtigung der aussortierten Anteile

Die indirekt ermittelten Ergebnisse (+/- erweiterte Unsicherheit) für die umwelt- und verbrennungsrelevanten Parameter der heizwertreichen Fraktion werden als Zielgröße herangezogen (Basis 100 % +/- erweiterte Unsicherheit) und die Wiederfindungsraten der analysierten Mischproben und berechneten Mittelwerte sowie Mediane aus den Einzelproben (n = 17) graphisch dargestellt.

Für die Metalle der vor Ort vorsortierten Leichtfraktion werden jeweils zwei Graphiken dargestellt.

- Vergleich der aussortierten Leichtfraktion mit dem Gehalt der heizwertreichen Fraktion aus dem Verbrennungsversuch zum Ableiten von Informationen betreffend Auswirkung der vor Ort Sortierung für die betrachteten Schwermetalle

sowie

- Vergleich der Leichtfraktion (Summe Schadstoffe aus aussortierter Leichtfraktion und Sortierfraktion) zur Verifizierung der chemisch-analytischen Charakterisierung der heizwertreichen Fraktion.

Die Spannweiten (+/-) stellen die Standardabweichungen der zugrunde liegenden Daten dar – beim Median wird der Semiquartilsabstand als Spannweite (+/-) dargestellt.

8.3.1 Aluminium

Tabelle 60: Statistische Kenngrößen der Einzelprobenanalyse – Aluminium gesamt und Metallanteil aus Hohlkörpern.

Parameter	Aluminium gesamt ²⁰	Aluminium, metallisch aus Hohlkörper
Datenbasis	Analyse von 4 Einzelproben (Aufschluss EN-Abfall)	Sortieranalyse, berechnet über Dosenäquivalent zu 17 g, 95 % Aluminiumanteil
Einheit	mg/kg TM	mg/kg TM
MW aus Ez (4)	19.000	8.900
unteres K.I. MW (95 %)	14.000	8.000
oberes K.I. MW (95 %)	25.000	9.700
Median aus Ez (4)	20.000	9.300

²⁰Da die manuelle Sortierung nicht vollständig sein kann (in der Fraktion < 1 mm sind Aluminiumfolienteilchen deutlich zu erkennen), sind die o. a. Ergebnisse als oberer Rahmen betreffend Aluminiumgehalte der heizwertreichen Fraktion zu sehen. Nachdem insbesondere verformte Aluminium-Hohlkörper technisch schwer aus der heizwertreichen Fraktion zu entfernen sind, wurden diese Anteile bei der Berechnung der Gesamtgehalte an Aluminium in der heizwertreichen Fraktion herangezogen (zudem fällt der Hauptanteil der Aluminiumfracht auf Aluminium-Hohlkörper).

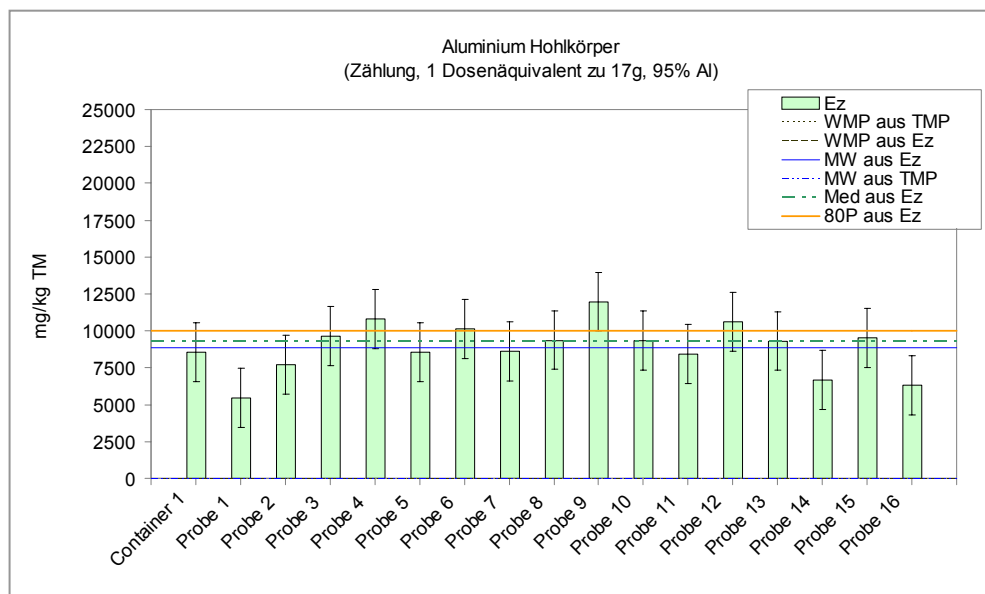


Abbildung 34: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Aluminium aus Hohlkörper (berechnet über manuelle Aussortierung).

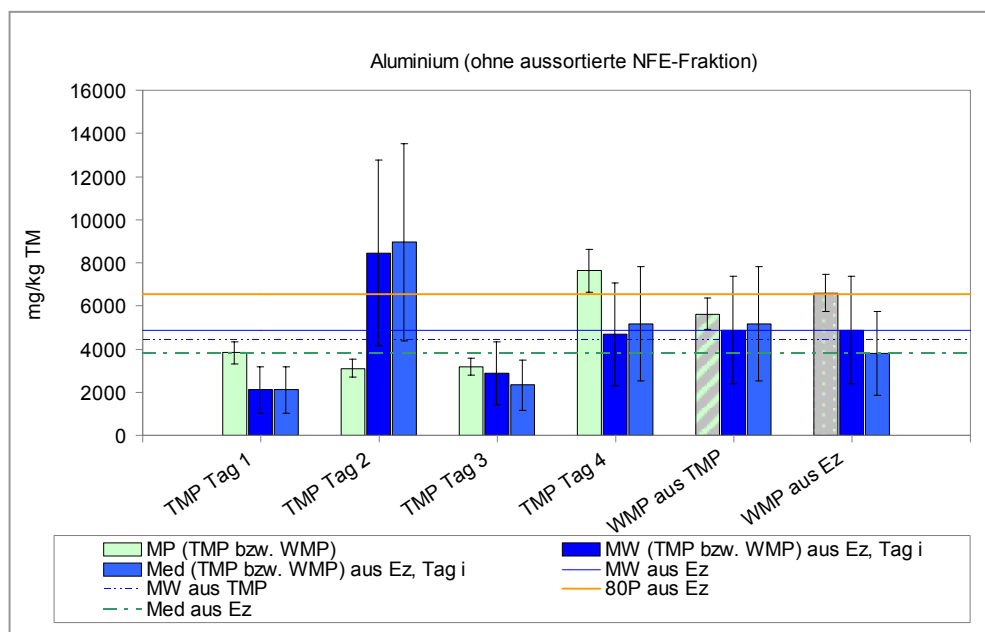


Abbildung 35: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Aluminium nach Aufschluss lt. CEN-Entwurf Ersatzbrennstoffe (ohne getrennt erfasste Aluminium-Hohlkörper)²¹.

²¹Die Abbildung soll lediglich einen Eindruck betreffend der statistischen Kenngrößen wie z. B. Standardabweichung und Vergleich der Mittelwerte mit den Mischproben vermitteln. Für die Bewertung der Aluminiumgehalte wurden die Aufschlüsse gemäß EN Abfall Methodik herangezogen.

Verteilung: Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung kann nicht verworfen werden.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 12.000 +/- 5.500 mg/kg TM.

(Der Unsicherheitsbereich des Bilanzierungsergebnisses wird durch die Streuung der Schlackenanalyse von drei gleich qualifizierten Mischproben dominiert – der Transferkoeffizient von Aluminium bezogen auf Output Schlacke liegt im Bereich von 0,9 +/- 0,04).

Die Wiederfindungsrate des errechneten Mittelwertes aus den 17 Einzelproben, bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches beträgt 158 % (95 % Konfidenzintervall: 114–208 %).

8.3.2 Antimon

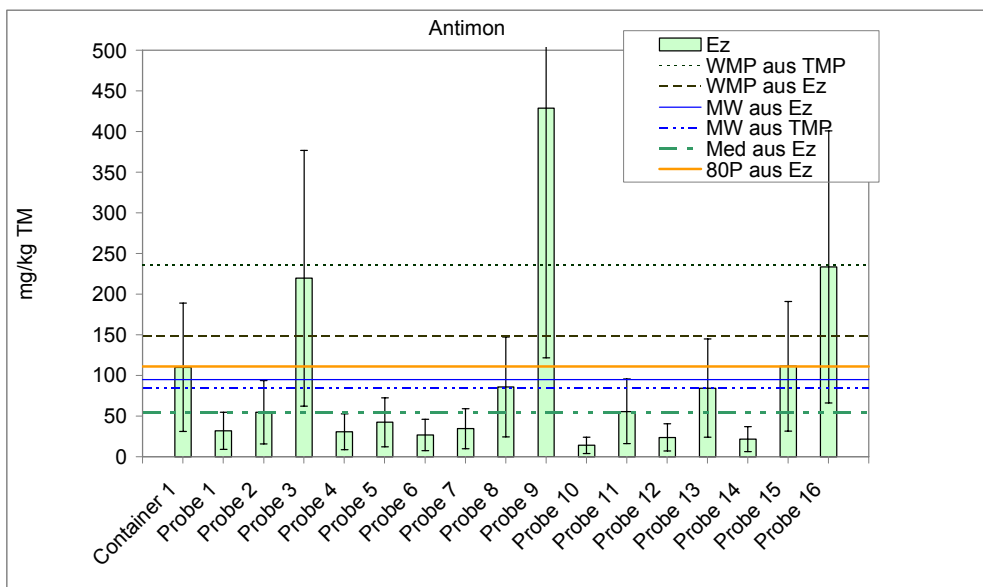


Abbildung 36: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Antimon.

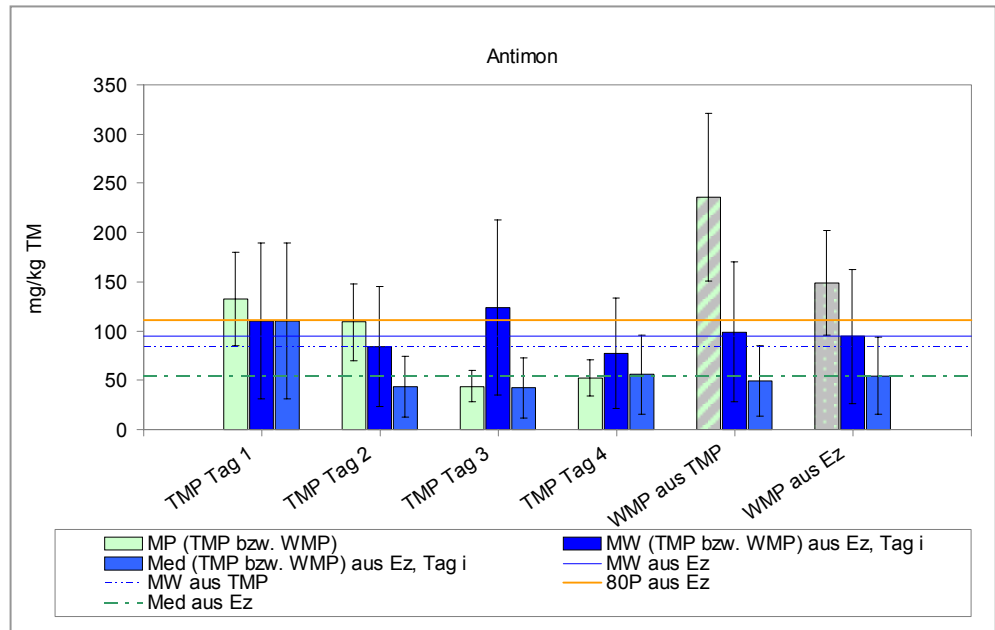


Abbildung 37: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Antimon.

Tabelle 61: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Antimon.

Antimon – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	240	WMP aus Ez	150
Stabw.	160	Stabw. (aus Var.)	50
% RSD	68	% RSD (aus Var.)	33

Tabelle 62: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Antimon.

Antimon – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	95	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	55; 110
unteres K.I. MW (95 %)	39	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	31
oberes K.I. MW (95 %)	150	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	110

Verteilung: Signifikante Abweichung von der Normalverteilung.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 52 +/- 5 mg/kg TM.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

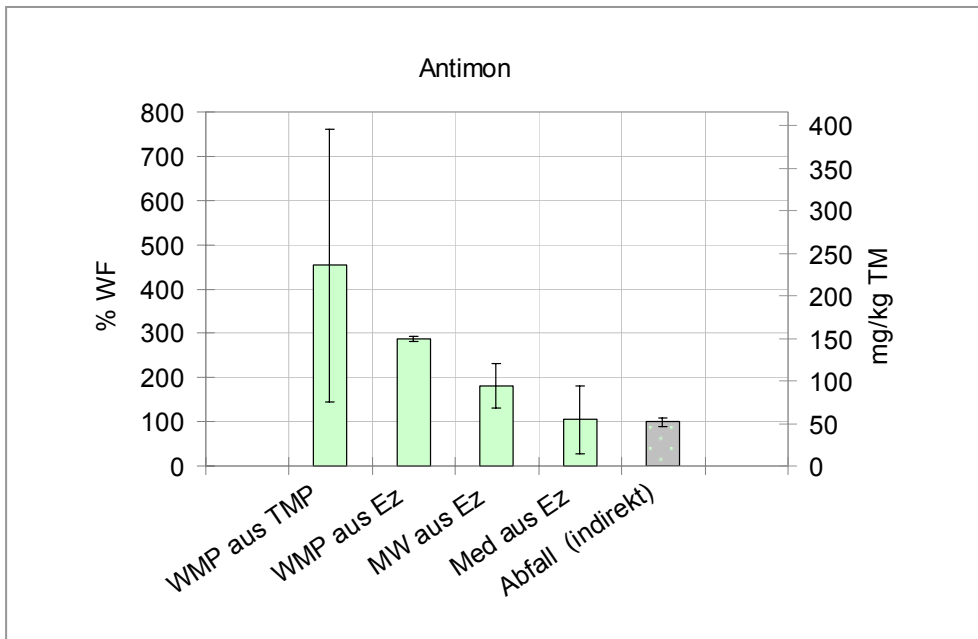


Abbildung 38: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Antimon.

Der indirekt ermittelte Antimongehalt (Verbrennungsversuch, ca. 400 t) liegt im Bereich des Median +/- Semiquartilsabstand aus 17 unabhängigen Einzelprobenanalysen. Die Mischprobenanalysen ergeben 3fach bis 5fach höhere Antimongehalte mit zum Teil sehr hohen Standardabweichungen.

Durch die Herstellung einer Mischprobe kann zwar für die Variabilität der Proben Rechnung getragen werden, eine Verminderung der Heterogenität durch Analyse einer Mischprobe anstatt Analyse einer Einzelprobe ist durch Mischen jedoch nicht möglich.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Antimon

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$) (Anmerkung: Standardabweichungen hoch).

Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Antimon

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – bei einem wahrscheinlichen Unterschied der Varianzen ($\alpha = 0,05$) unterscheiden sich die Mittelwerte nur zufällig.



8.3.3 Arsen

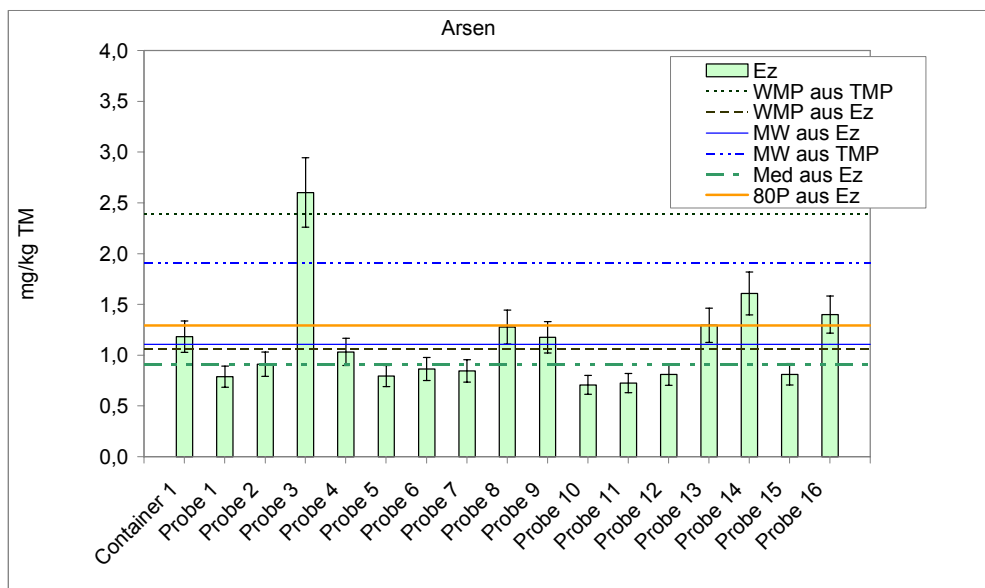


Abbildung 39: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Arsen.

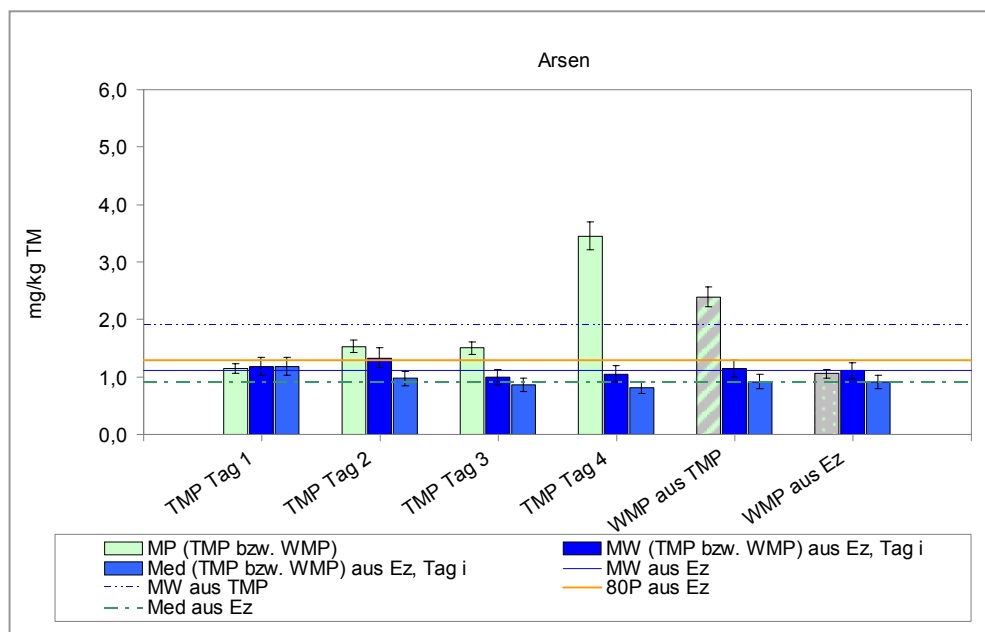


Abbildung 40: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Arsen.

Tabelle 63: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Arsen.

Arsen – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	2,4	WMP aus Ez	1,1
Stabw.	1,0	Stabw.	0,2
% RSD	44	% RSD	15

Tabelle 64: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Arsen.

Arsen – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	1,1	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	0,9; 1,3
unteres K.I. MW (95 %)	0,9	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	0,8
oberes K.I. MW (95 %)	1,3	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	1,3

Verteilung: Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung kann nicht verworfen werden.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 2,4 +/- 0,4 mg/kg TM.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

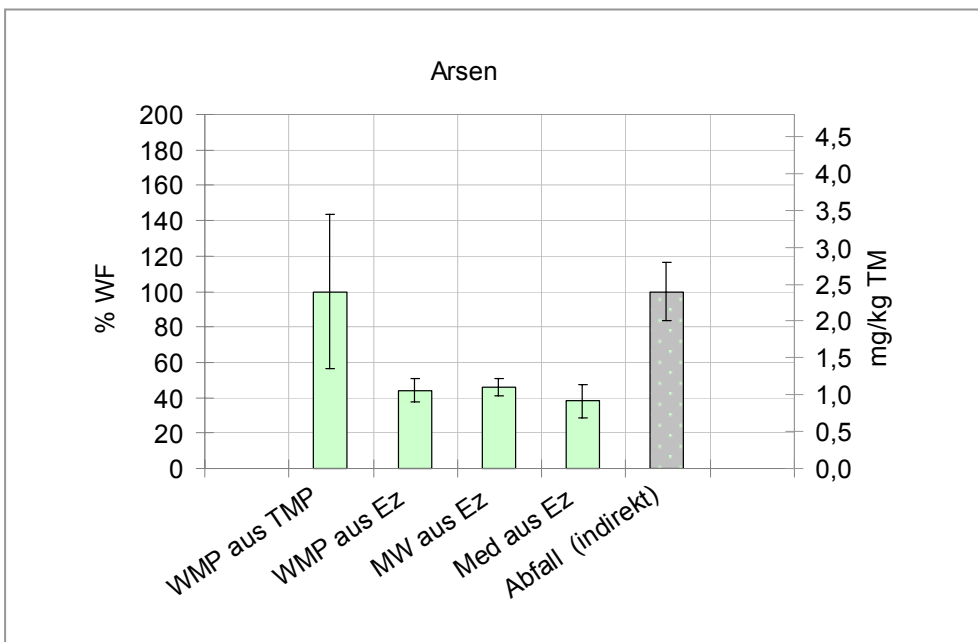


Abbildung 41: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Arsen.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Arsen

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Arsen

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – bei einem wahrscheinlichen Unterschied der Varianzen ($\alpha = 0,05$) unterscheiden sich die Mittelwerte nur zufällig.



8.3.4 Blei

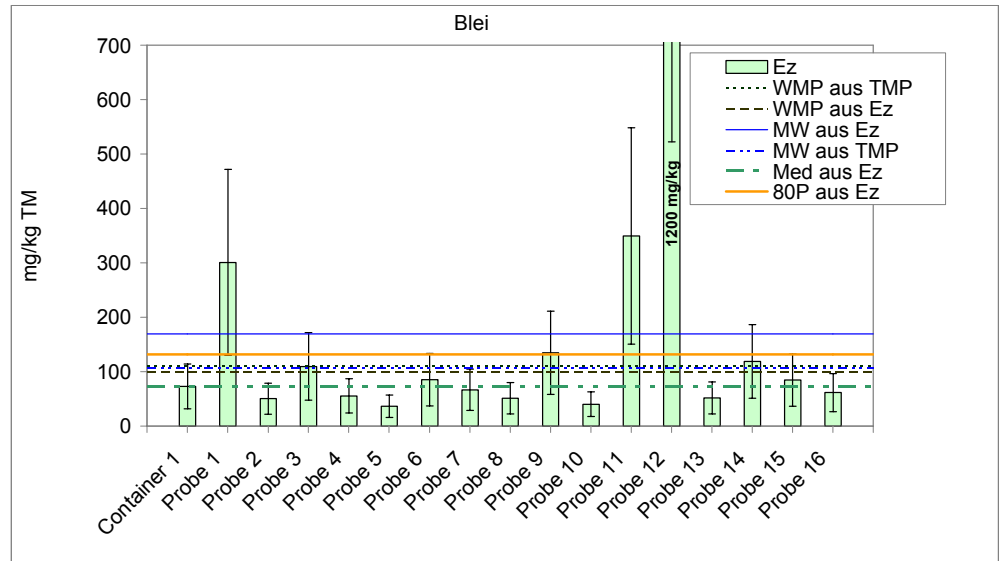


Abbildung 42: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Blei.

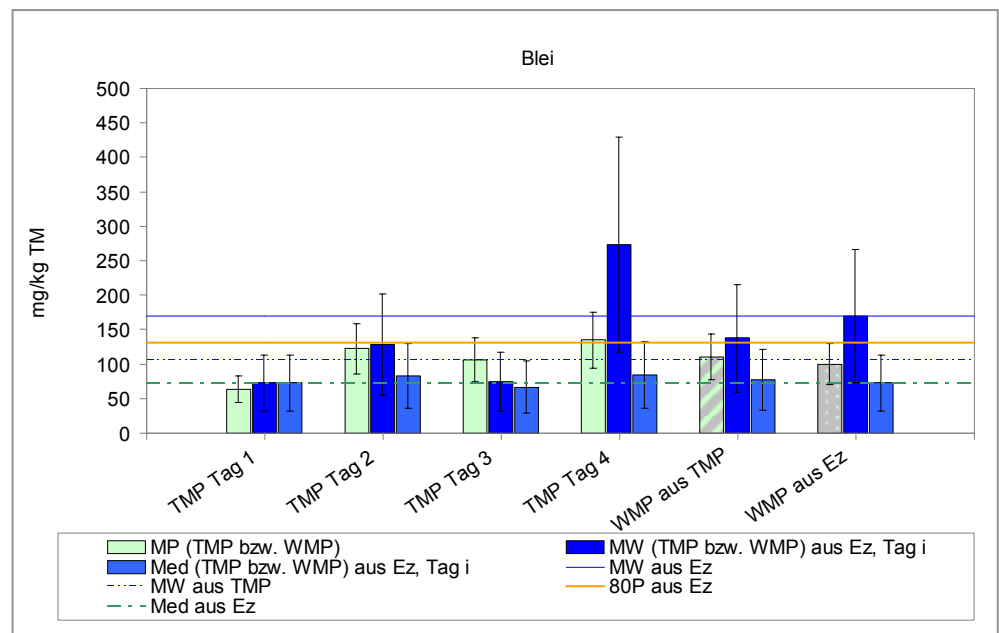


Abbildung 43: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Blei.



Tabelle 65: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Blei.

Blei – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	110	WMP aus Ez	100
Stabw.	65	Stabw.	24
% RSD	59	% RSD	24

Tabelle 66: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Blei.

Blei – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	170	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	73; 130
unteres K.I. MW (95 %)	24	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	52
oberes K.I. MW (95 %)	310	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	120

Verteilung: Signifikante Abweichung von der Normalverteilung.

Blei: Anteil aus aussortierten Metallen 230 mg/kg TM²².

Die Berücksichtigung des Metallanteils ergibt, bezogen auf die Output-Fraktion heizwertreich 50–250 mm:

- ~ 510 mg/kg TM (WMP aus TMP + Metallanteil)
- ~ 500 mg/kg TM (WMP aus Ez + Metallanteil)
- ~ 400 mg/kg TM (MW + Metallanteil)
- ~ 300 mg/kg TM (Median + Metallanteil)

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch (unsortierte heizwertreiche Fraktion):

240 +/- 49 mg/kg TM (200–290 mg/kg TM).

²² Quelle: SKUTAN & BRUNNER 2006



Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

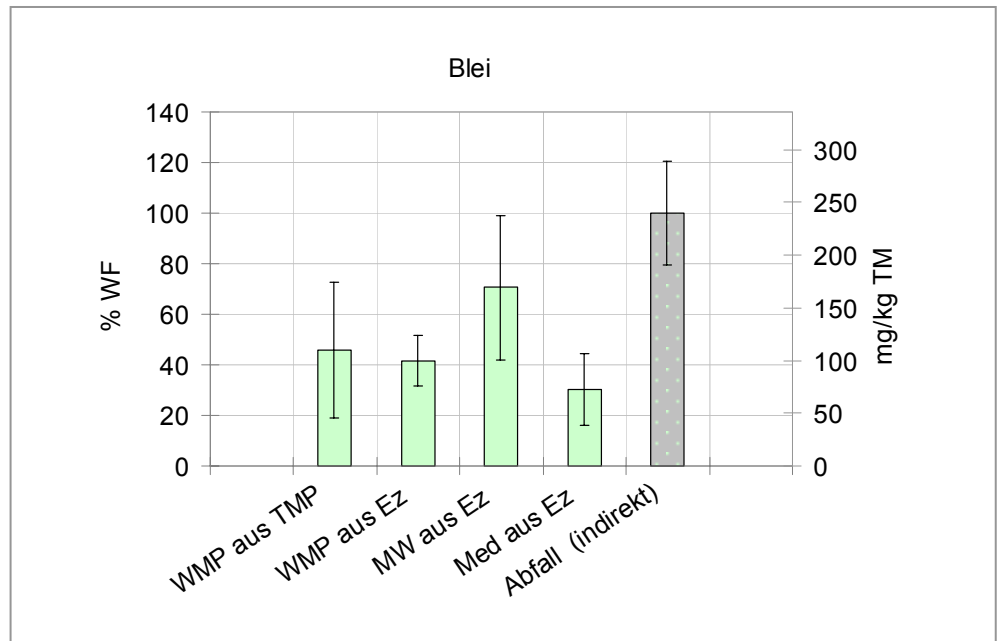


Abbildung 44: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortierte Leichtfraktion) – Blei.

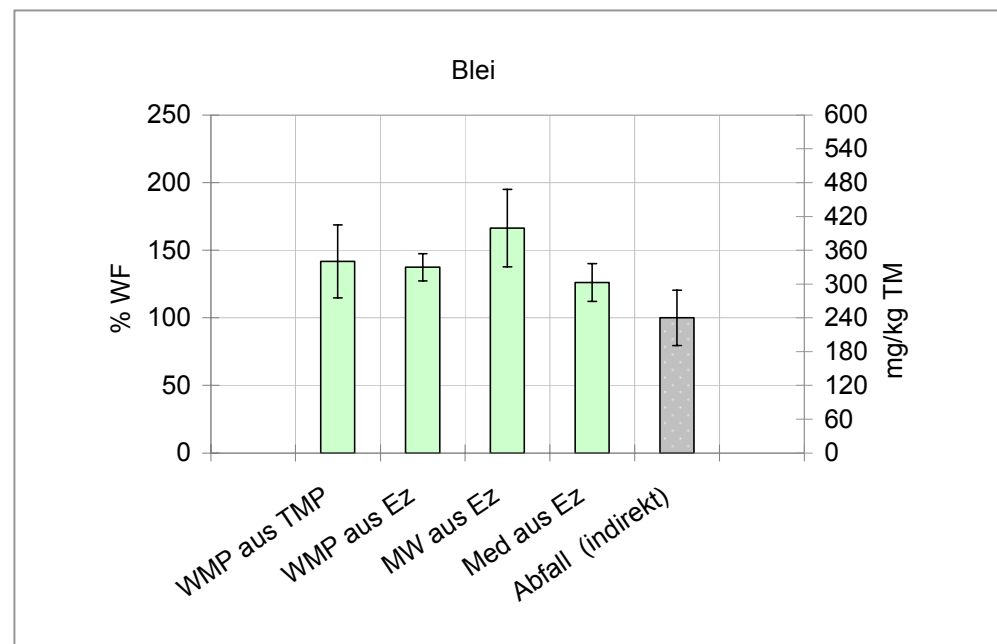


Abbildung 45: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortiert + Metallanteil) – Blei.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Blei

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$) (Standardabweichung der Einzelproben ist jedoch sehr hoch).



Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Blei

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – bei nur zufälligem Unterschied der Varianzen ($\alpha = 0,05$) unterscheiden sich die Mittelwerte nur zufällig.

8.3.5 Brom

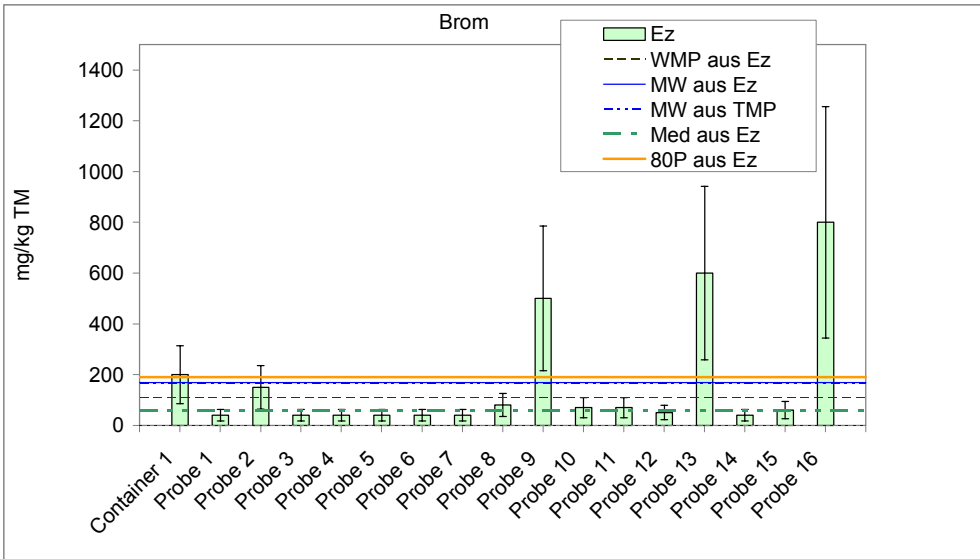


Abbildung 46: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Brom.

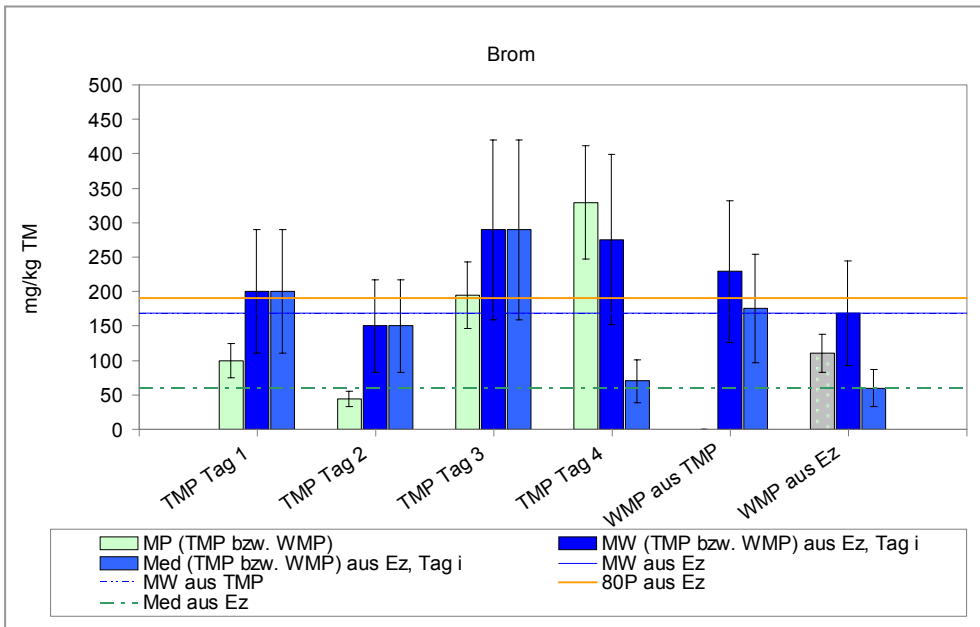


Abbildung 47: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Brom.



Tabelle 67: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Brom.

Brom – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	-	WMP aus Ez	110
Stabw.	-	Stabw.	160
% RSD	-	% RSD	140

Tabelle 68: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Brom.

Brom – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	170	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	60; 190
unteres K.I. MW (95 %)	49	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	40
oberes K.I. MW (95 %)	290	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	150

Verteilung: Signifikante Abweichung von der Normalverteilung.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 110 +/- 61 mg/kg TM.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

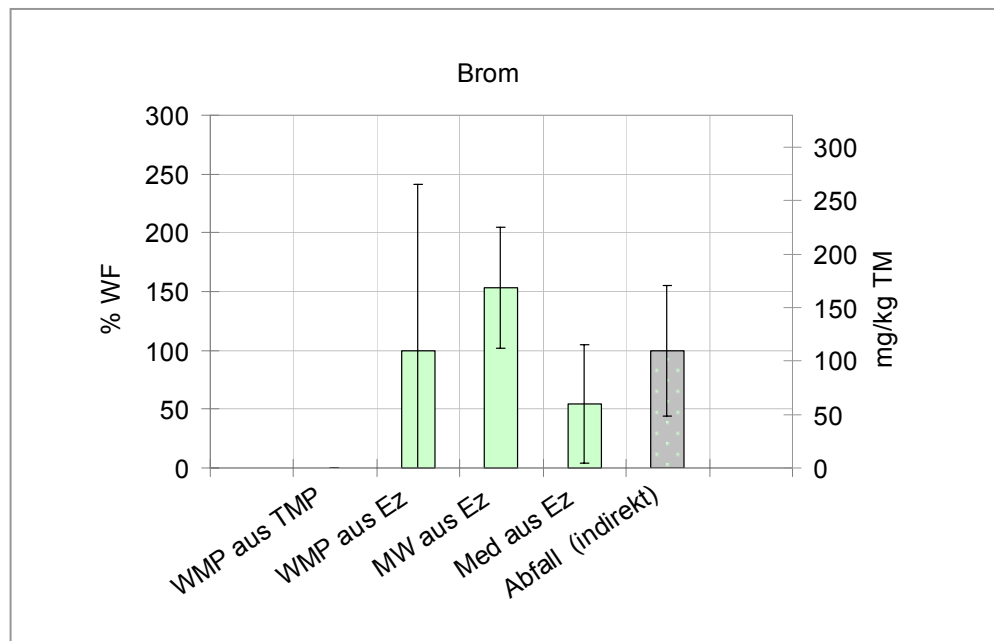


Abbildung 48: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Brom.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Brom

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$) (Standardabweichung der Einzelproben ist jedoch sehr hoch – teilweise Gehalte an Brom unterhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens).



8.3.6 Cadmium

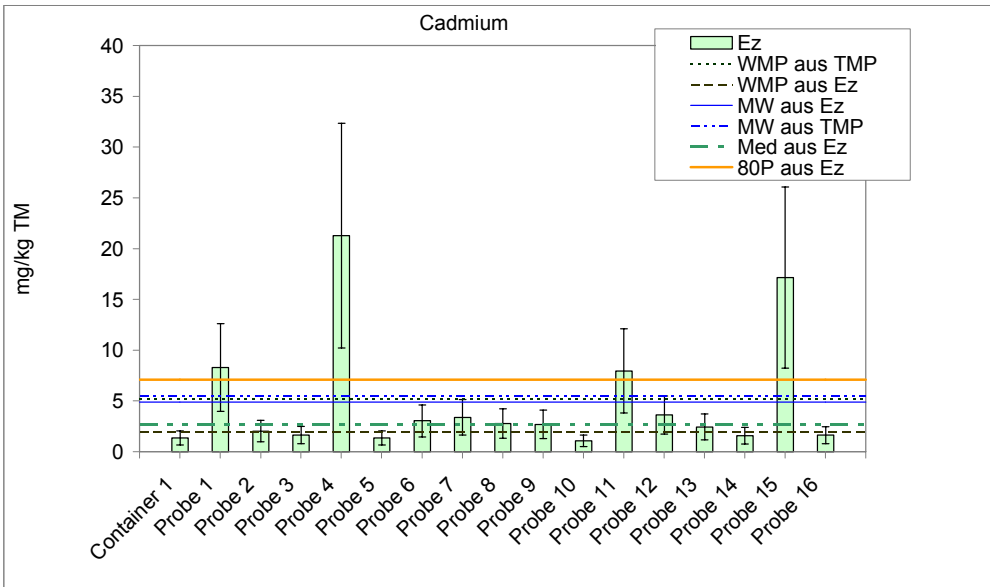


Abbildung 49: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Cadmium.

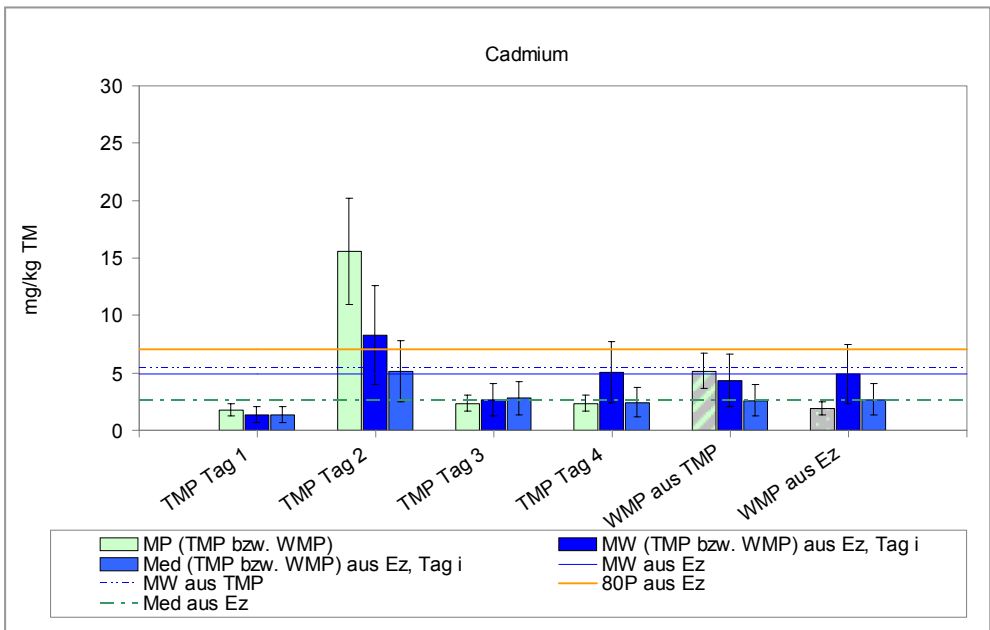


Abbildung 50: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Cadmium.



Tabelle 69 Statistische Kenngrößen der Mischproben – Cadmium.

Cadmium – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	5,2	WMP aus Ez	1,9
Stabw.	3,9	Stabw.	0,6
% RSD	75	% RSD	32

Tabelle 70: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Cadmium.

Cadmium – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	4,9	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	2,7; 7,1
unteres K.I. MW (95 %)	1,9	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	1,6
oberes K.I. MW (95 %)	7,9	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	3,6

Verteilung: Signifikante Abweichung von der Normalverteilung.

Cadmium: Anteil aus aussortierten Metallen 2,2 mg/kg TM²³.

Die Berücksichtigung des Metallanteils ergibt, bezogen auf die Output-Fraktion heizwertreich 50–250 mm:

~ 7,4 mg/kg TM (WMP aus TMP + Metallanteil)

~ 4,1 mg/kg TM (WMP aus Ez + Metallanteil)

~ 7,1 mg/kg TM (MW + Metallanteil)

~ 4,9 mg/kg TM (Median + Metallanteil)

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 6,0 +/- 0,8 mg/kg TM.

²³ Quelle: SKUTAN & BRUNNER 2006

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

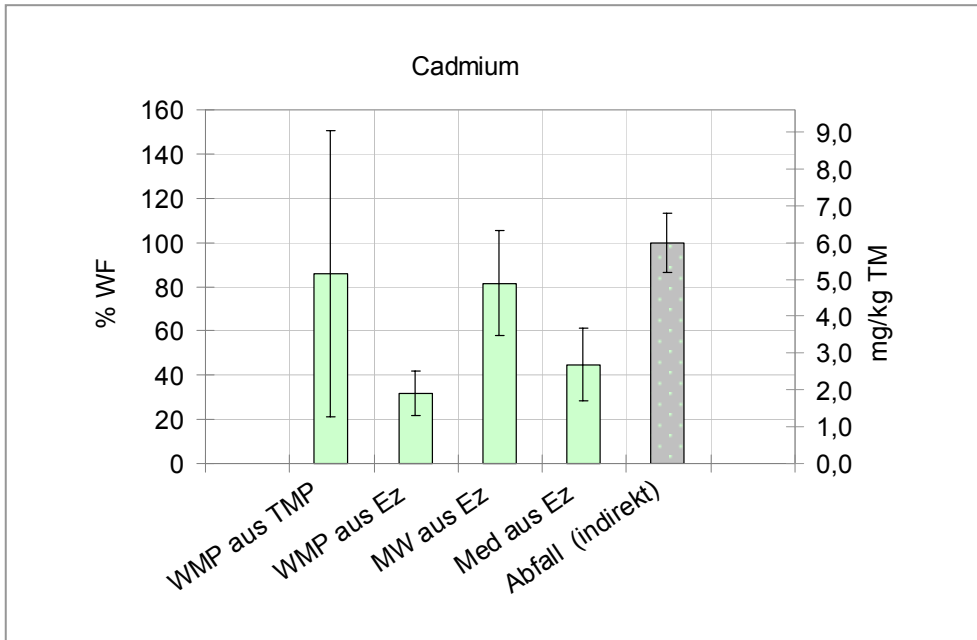


Abbildung 51: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortierte Leichtfraktion) – Cadmium.

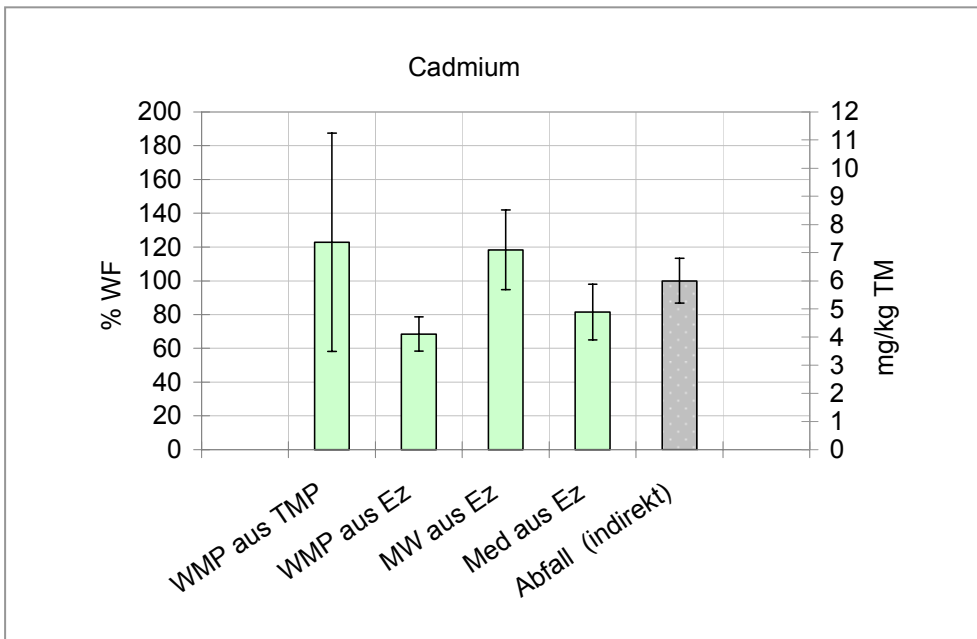


Abbildung 52: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortiert + Metallanteil) – Cadmium.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Cadmium

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$) (Standardabweichung der Einzelproben ist jedoch sehr hoch – siehe auch Konfidenzintervall des Mittelwertes).



Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Cadmium

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – es liegt ein signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen ($\alpha = 0,01$) vor – (ein Mittelwertvergleich kann nicht durchgeführt werden).

8.3.7 Chlor

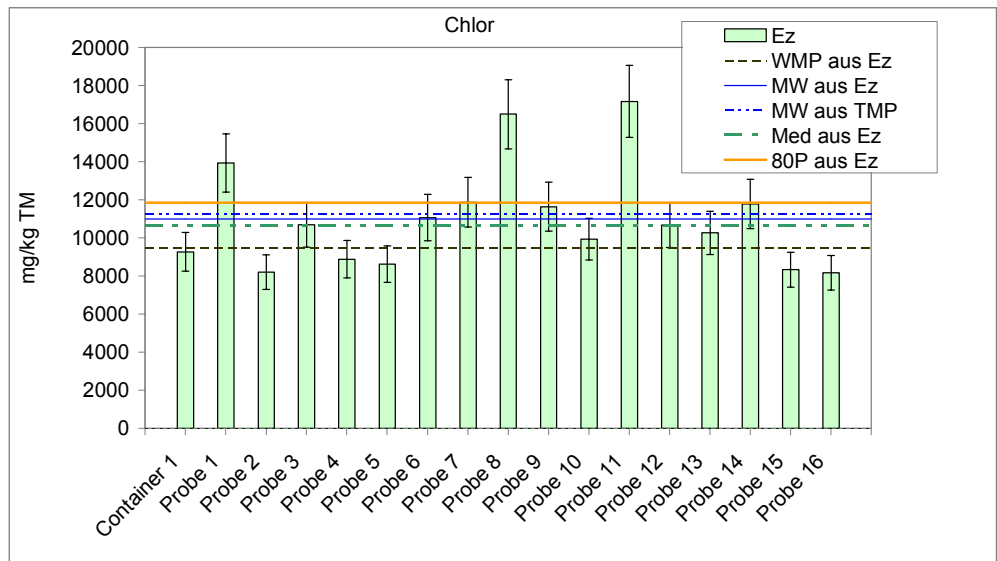


Abbildung 53: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Chlor.

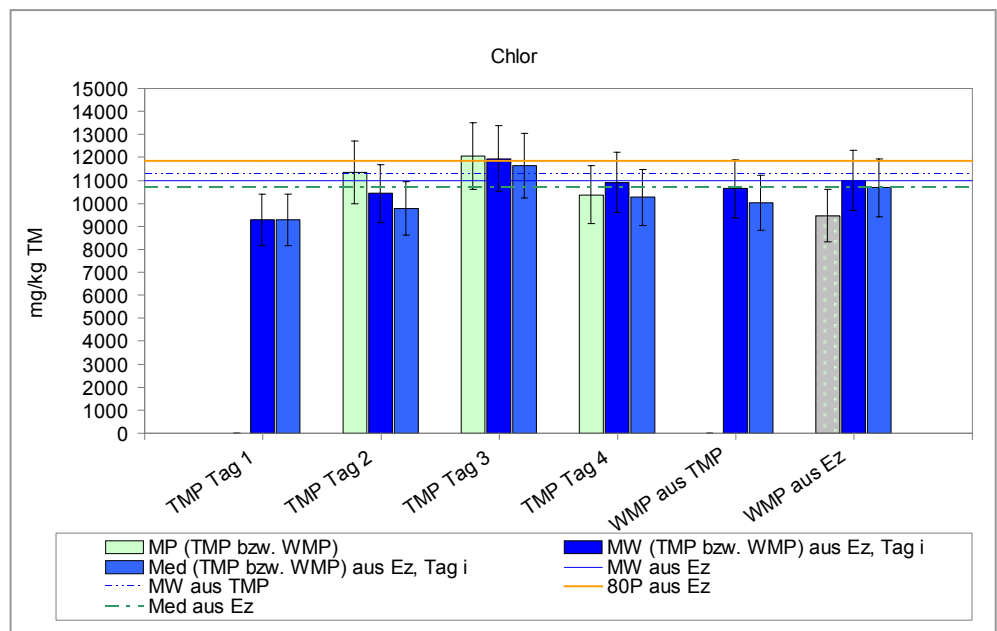


Abbildung 54: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Chlor.

Tabelle 71: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Chlor.

Chlor – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	-	WMP aus Ez	9.500
Stabw.	-	Stabw.	-
% RSD	-	% RSD	-

Tabelle 72: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Chlor.

Chlor – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	11.000	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	11.000; 12.000
unteres K.I. MW (95 %)	9.600	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	8.900
oberes K.I. MW (95 %)	12.000	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	12.000

Verteilung: Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung kann nicht verworfen werden.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 8.400 +/- 2.100 mg/kg TM.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

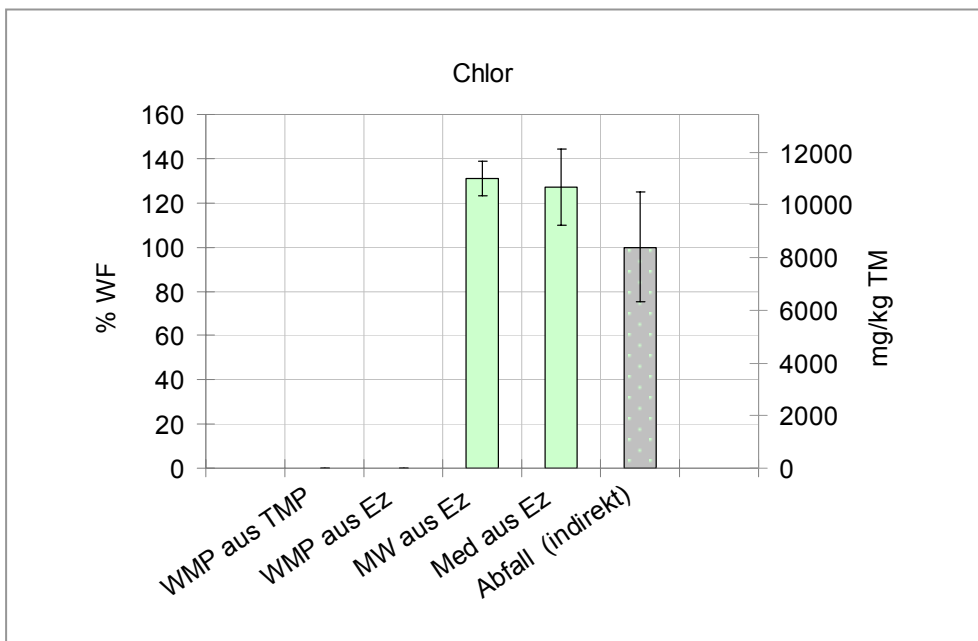


Abbildung 55: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Chlor.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Chlor

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$).



8.3.8 Chrom

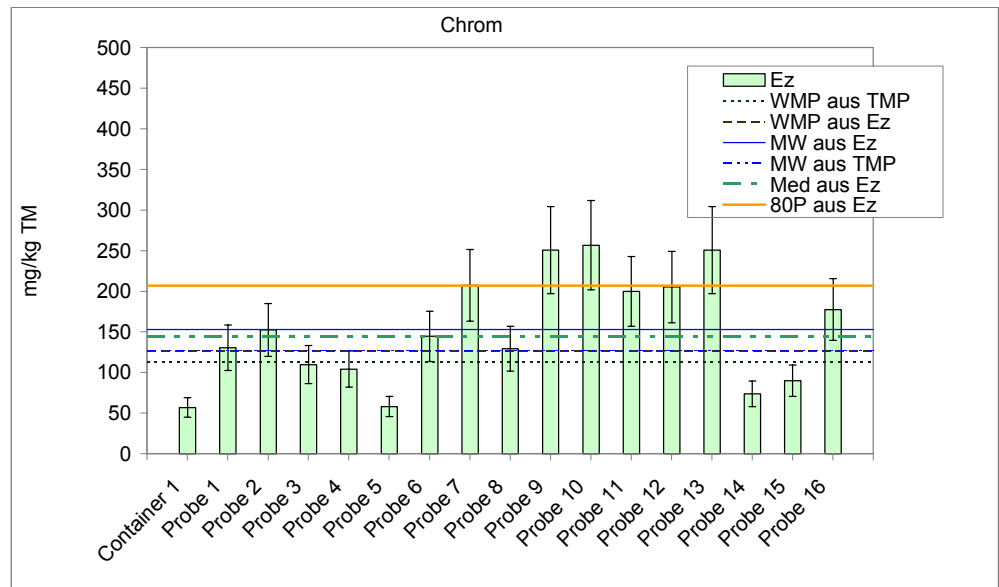


Abbildung 56: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Chrom.

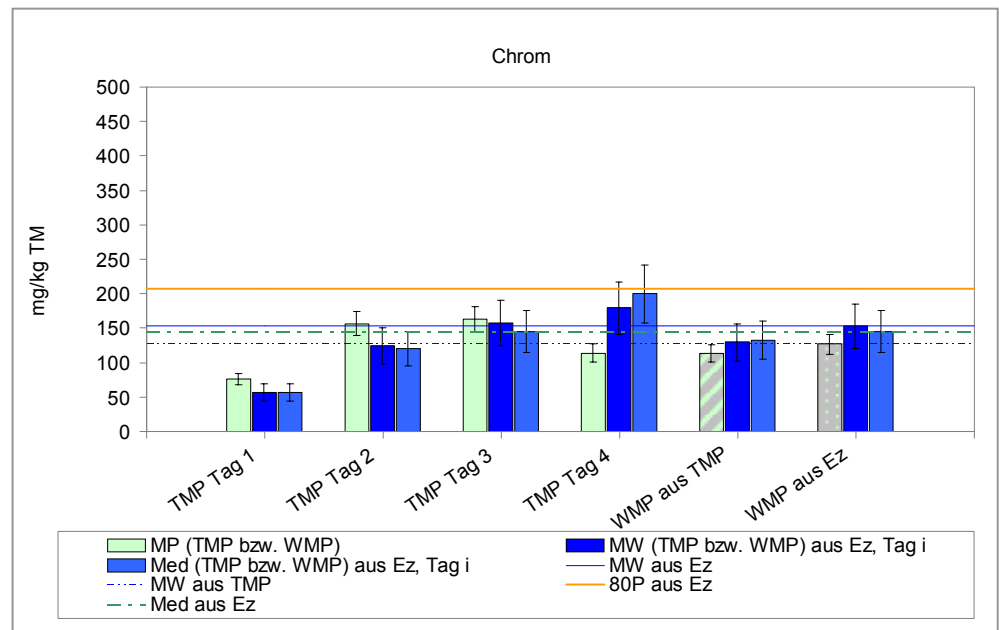


Abbildung 57: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Chrom.



Tabelle 73: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Chrom.

Chrom – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	110	WMP aus Ez	130
Stabw.	37	Stabw.	34
% RSD	33	% RSD	27

Tabelle 74: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Chrom.

Chrom – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	150	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	140; 210
unteres K.I. MW (95 %)	120	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	100
oberes K.I. MW (95 %)	190	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	210

Verteilung: Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung kann nicht verworfen werden.

Chrom: Anteil aus aussortierten Metallen 140mg/kg TM²⁴.

Die Berücksichtigung des Metallanteils ergibt, bezogen auf die Output-Fraktion heizwertreich 50–250 mm:

~ 250 mg/kg TM (WMP aus TMP + Metallanteil)

~ 270 mg/kg TM (WMP aus Ez + Metallanteil)

~ 290 mg/kg TM (MW + Metallanteil)

~ 280 mg/kg TM (Median + Metallanteil)

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 64 +/- 12 mg/kg TM.

²⁴ Quelle: SKUTAN & BRUNNER 2006



Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

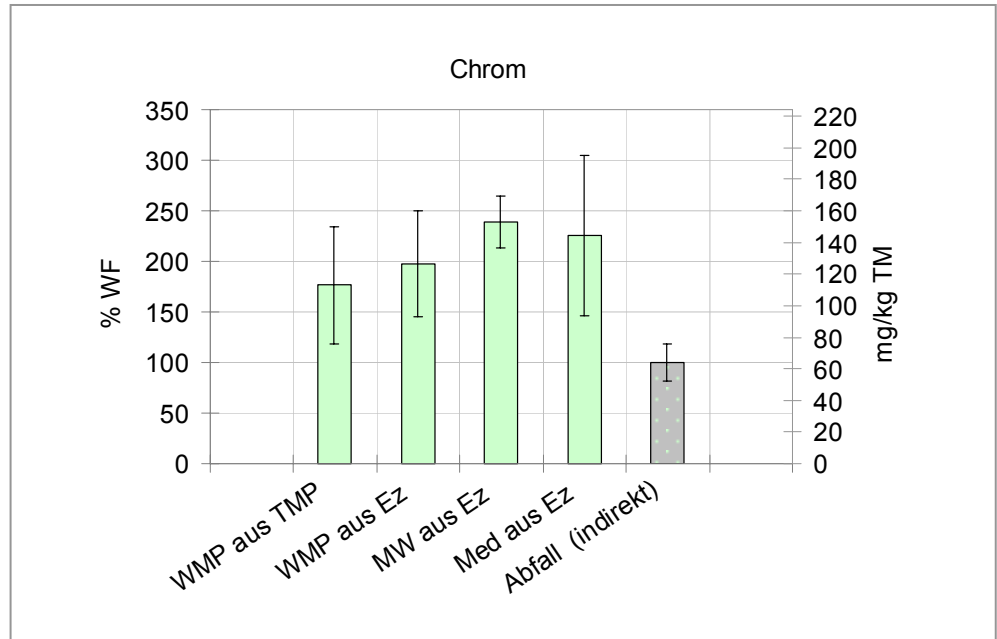


Abbildung 58: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortierte Leichtfraktion) – Chrom.

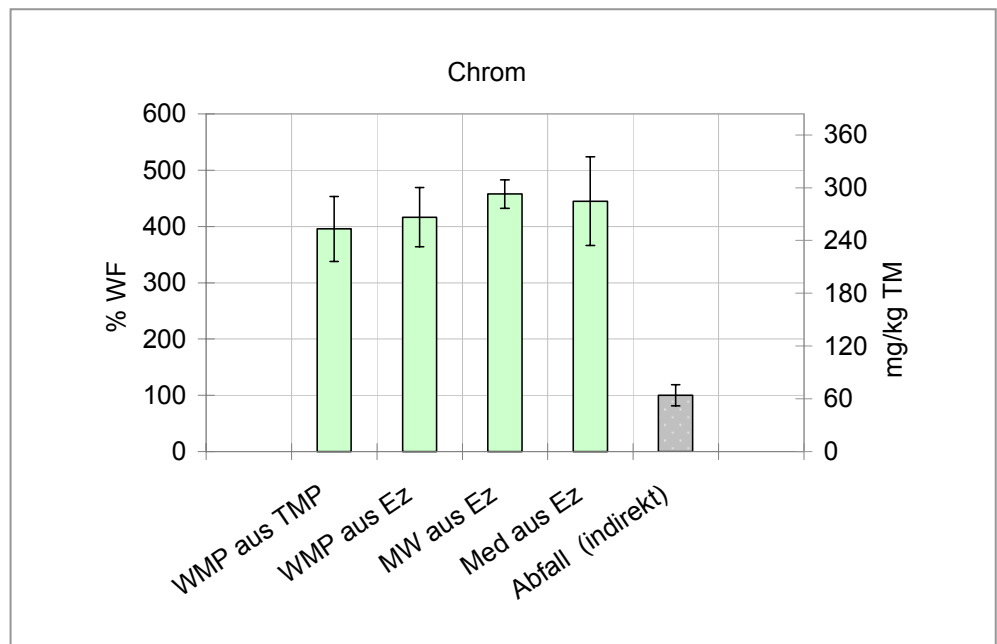


Abbildung 59: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortiert + Metall) – Chrom.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Chrom

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Chrom

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – zufälliger Unterschied zwischen den Varianzen – beide Mittelwerte unterscheiden sich nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

8.3.9 Kobalt

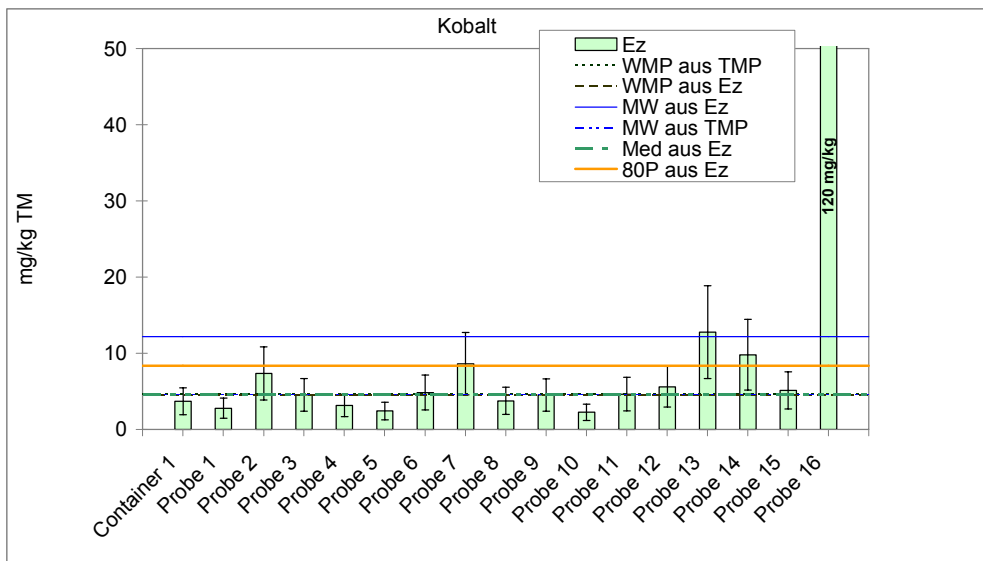


Abbildung 60: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Kobalt.

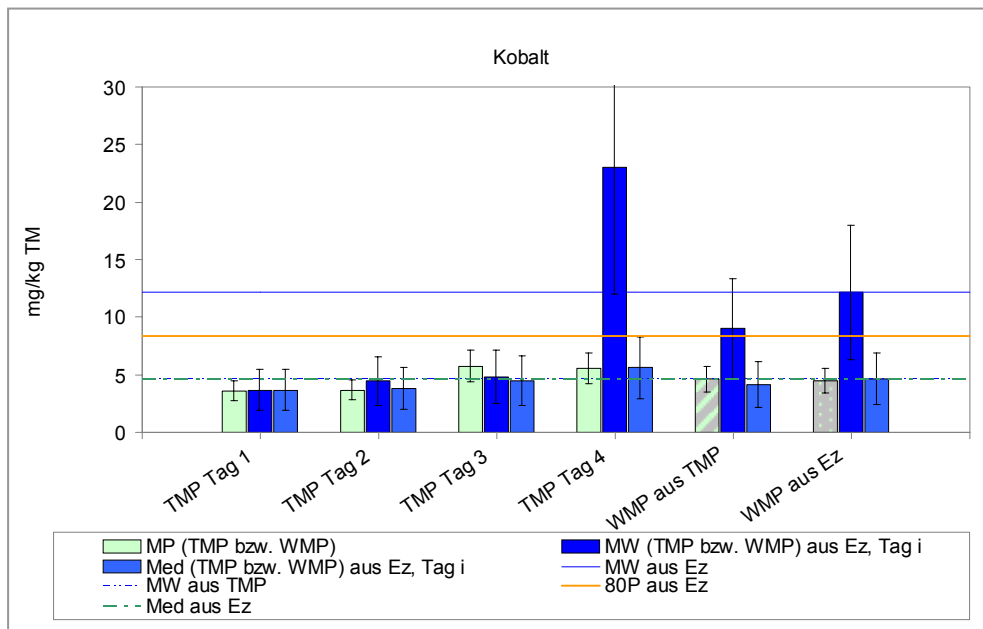


Abbildung 61: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Kobalt.



Tabelle 75: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Kobalt.

Kobalt – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	4,6	WMP aus Ez	4,5
Stabw.	1,0	Stabw.	1,2
% RSD	21	% RSD	26

Tabelle 76: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Kobalt.

Kobalt – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	12	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	4,6; 8,4
unteres K.I. MW (95 %)	0	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	3,7
oberes K.I. MW (95 %)	27	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	7,3

Verteilung: Signifikante Abweichung von der Normalverteilung.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 6,1 +/- 0,8 mg/kg TM.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

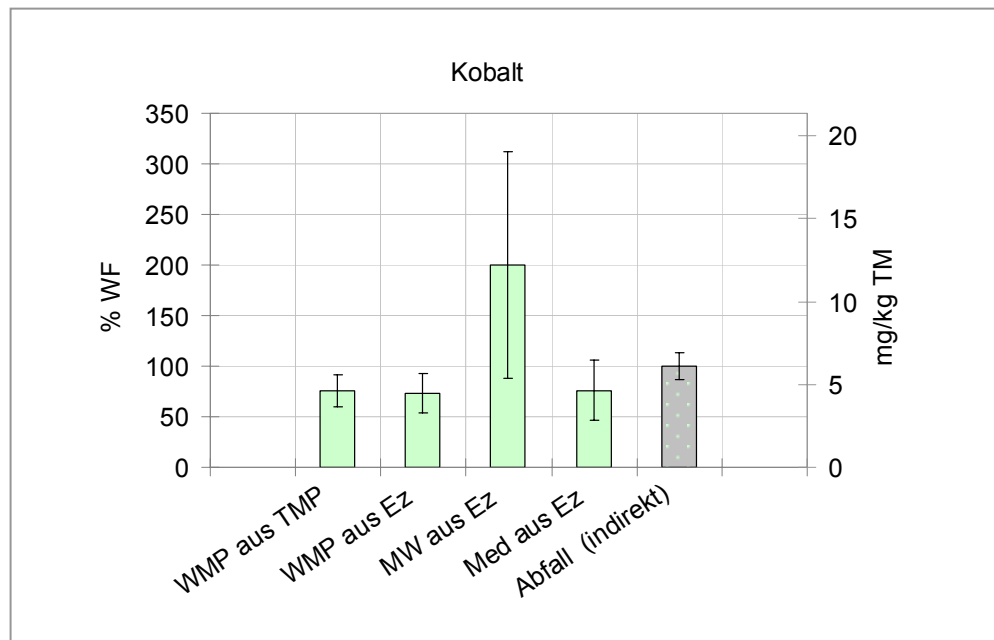


Abbildung 62: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Kobalt.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Kobalt

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$). (Die Standardabweichung der Einzelproben ist jedoch sehr hoch – siehe auch Konfidenzintervall des berechneten Mittelwertes).

Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Kobalt

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – zufälliger Unterschied zwischen den Varianzen – beide Mittelwerte unterscheiden sich nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

8.3.10 Kupfer

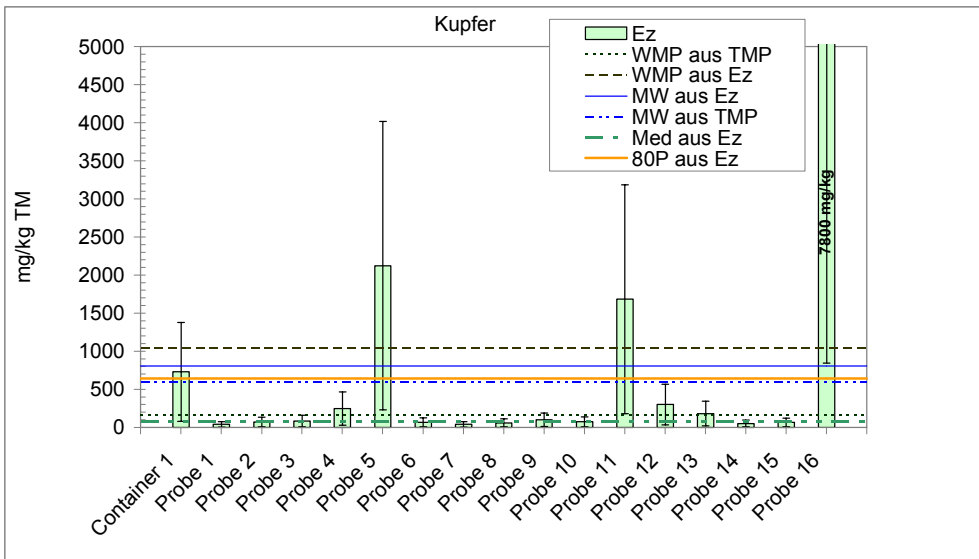


Abbildung 63: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Kupfer.

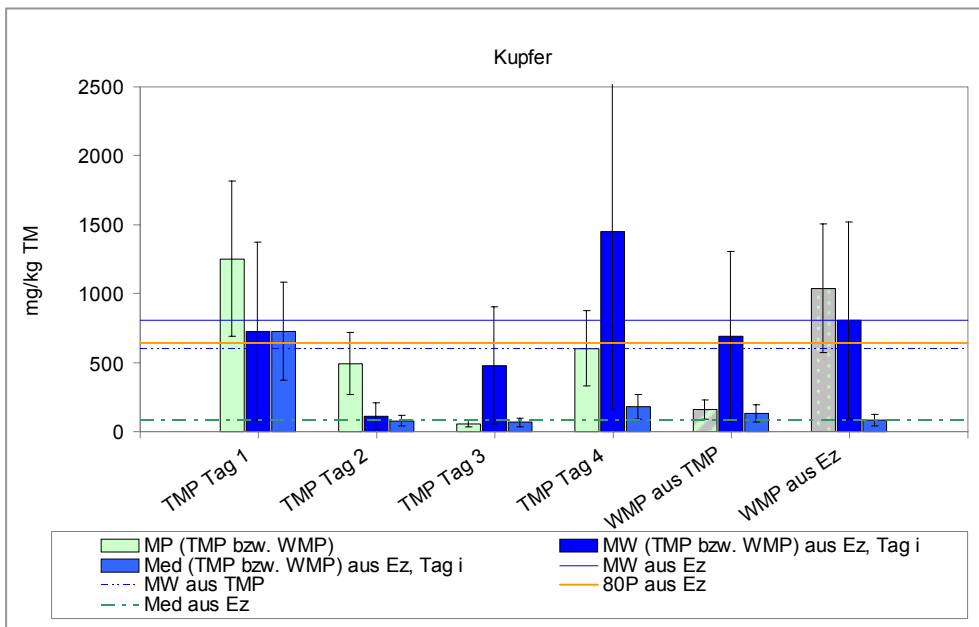


Abbildung 64: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Kupfer.



Tabelle 77: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Kupfer.

Kupfer – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	160	WMP aus Ez	1.000
Stabw.	120	Stabw.	360
% RSD	74	% RSD	35

Tabelle 78: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Kupfer.

Kupfer – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	810	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	82; 640
unteres K.I. MW (95 %)	0	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	64
oberes K.I. MW (95 %)	1.800	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	300

Verteilung: Signifikante Abweichung von der Normalverteilung.

Kupfer: Anteil aus aussortierten Metallen 1.500 mg/kg TM²⁵ (2.200 mg/kg TM²⁶).

Die Berücksichtigung des Metallanteils ergibt, bezogen auf die Output-Fraktion heizwertreich 50–250 mm:

~ 1.700 mg/kg TM (WMP aus TMP + Metallanteil)

~ 2.500 mg/kg TM (WMP aus Ez + Metallanteil)

~ 2.300 mg/kg TM (MW + Metallanteil)

~ 1.600 mg/kg TM (Median + Metallanteil)

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 480 +/- 290 mg/kg TM (190–770 mg/kg TM).

²⁵ Kupfermetallanteilbestimmung durch Aussortieren von Kupfer im Rahmen dieser Studie (Herkunft Kupferlitzen aus Kabeln und Messingteile).

²⁶ Quelle: SKUTAN & BRUNNER 2006.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

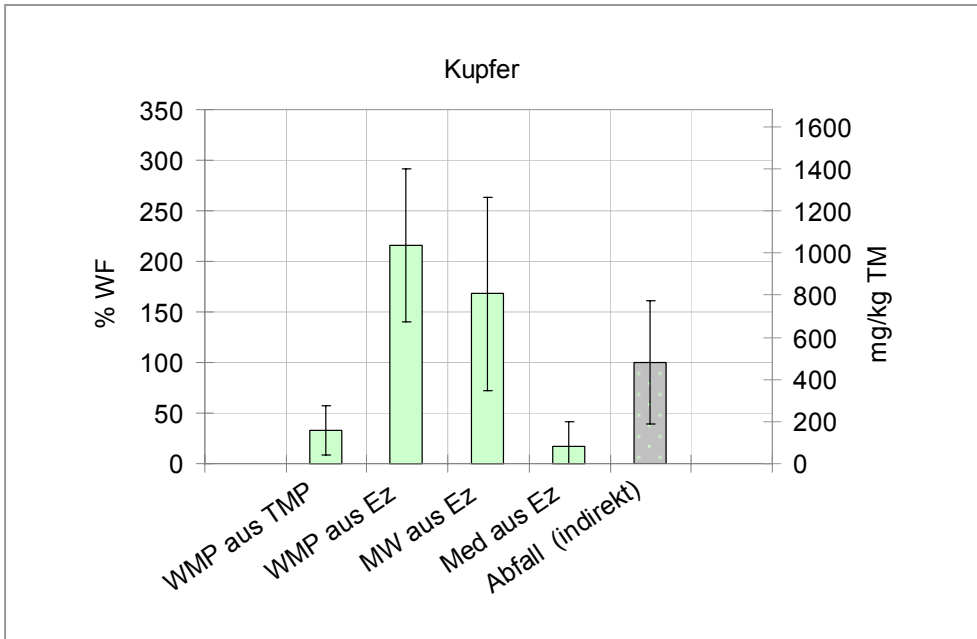


Abbildung 65: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortierte Leichtfraktion) – Kupfer.

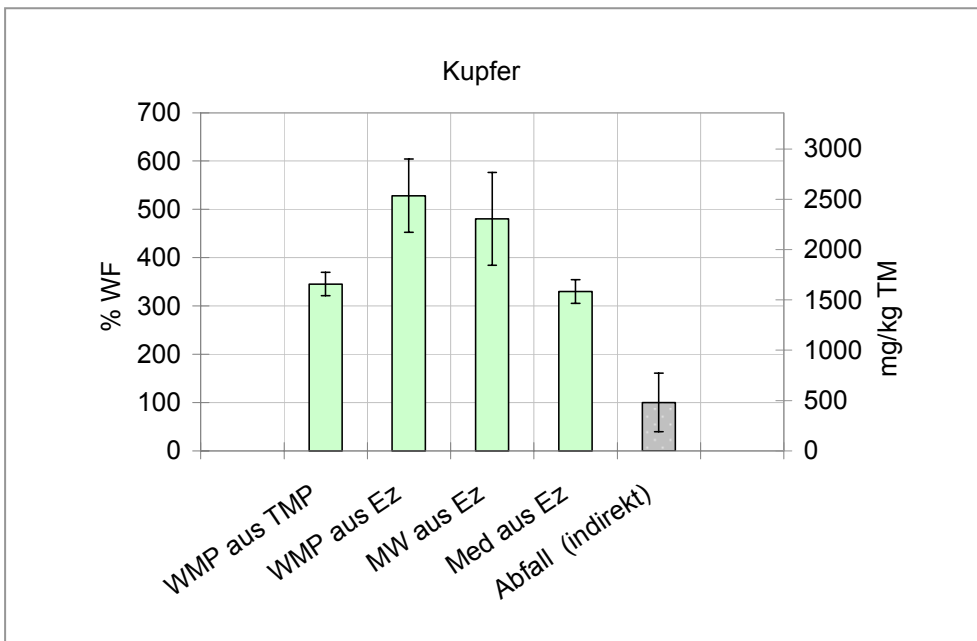


Abbildung 66: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortiert + Metall) – Kupfer.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Kupfer

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$). (Die Standardabweichung der Einzelproben ist jedoch sehr hoch – siehe auch Konfidenzintervall des berechneten Mittelwertes).



Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Kupfer

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – wahrscheinlicher Unterschied zwischen den Varianzen – es kann kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Mittelwerten nachgewiesen werden ($\alpha = 0,01$).

8.3.11 Mangan

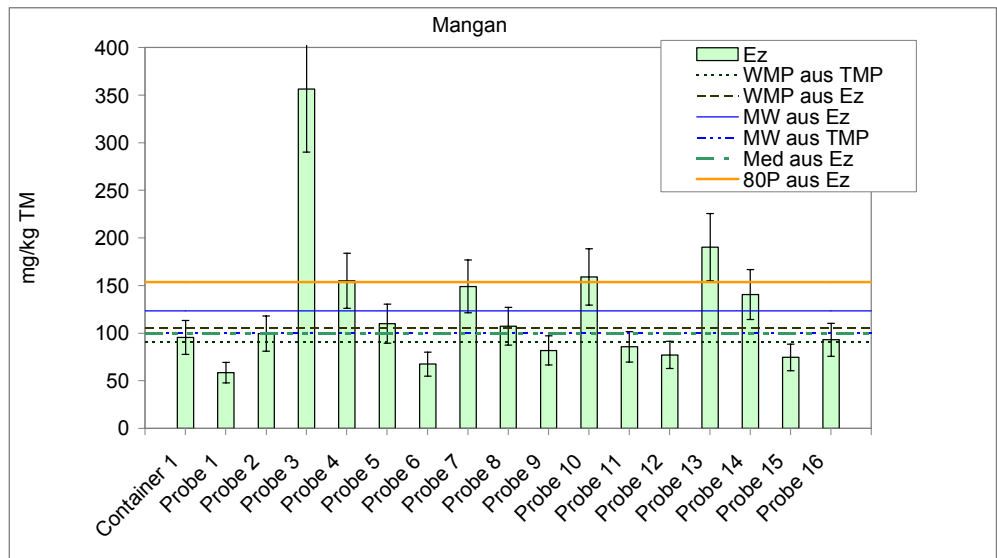


Abbildung 67: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Mangan.

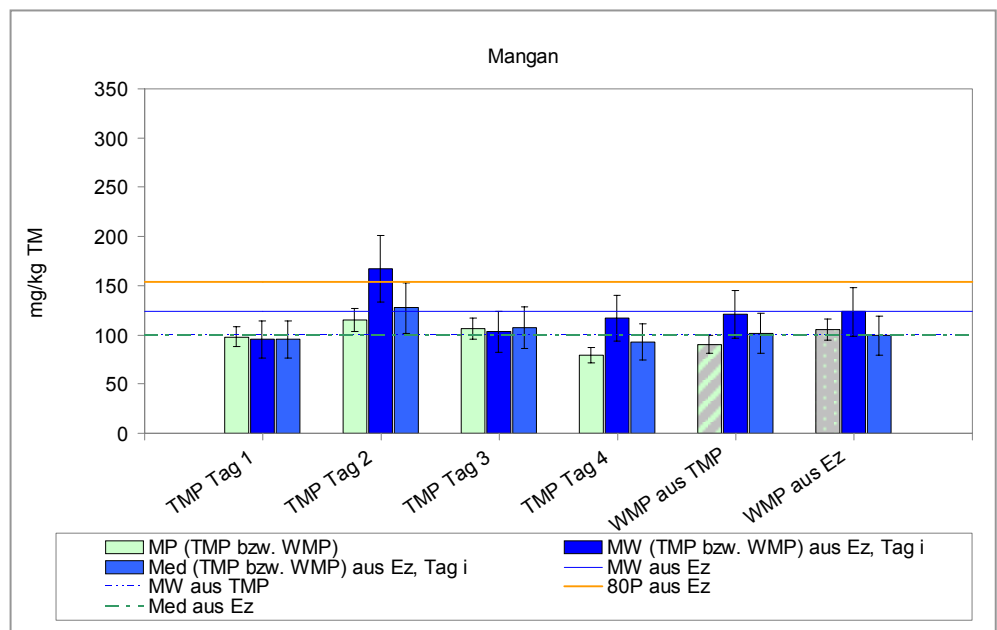


Abbildung 68: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Mangan.

Tabelle 79: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Mangan.

Mangan – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	90	WMP aus Ez	110
Stabw.	0,8	Stabw.	18
% RSD	0,9	% RSD	17

Tabelle 80: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Mangan.

Mangan – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	120	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	99; 150
unteres K.I. MW (95 %)	87	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	82
oberes K.I. MW (95 %)	160	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	150

Verteilung: Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung muss wahrscheinlich verworfen werden.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 140 +/- 36 mg/kg TM.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

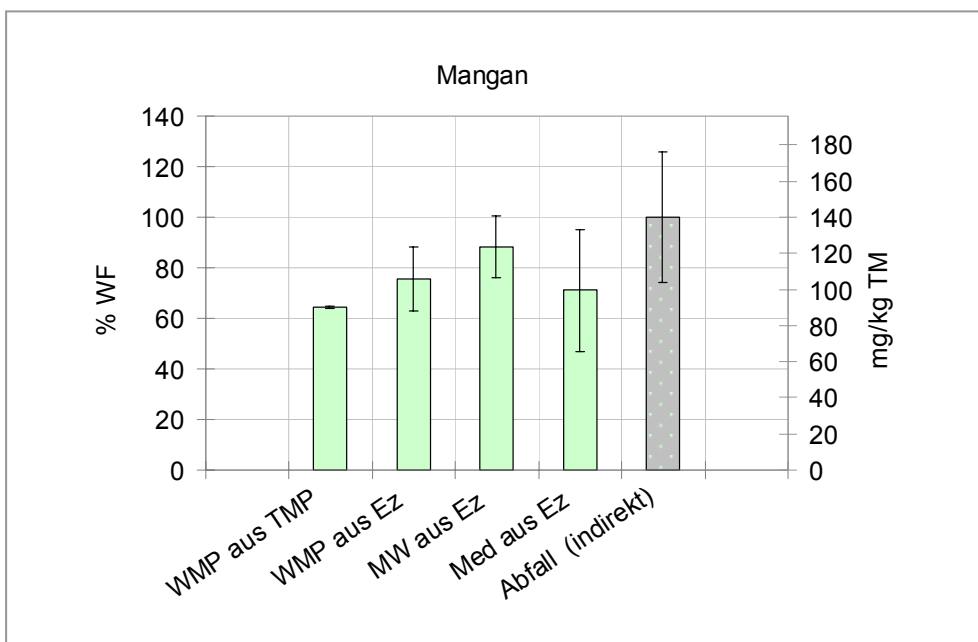


Abbildung 69: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Mangan.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Mangan

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$).



Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Mangan

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – zufälliger Unterschied zwischen den Varianzen – beide Mittelwerte unterscheiden sich nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

8.3.12 Molybdän

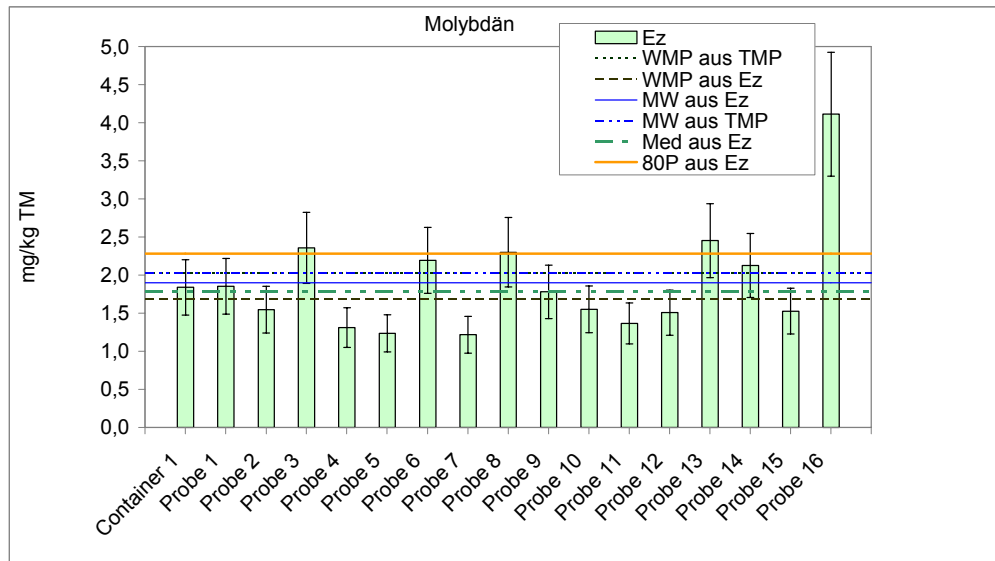


Abbildung 70: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Molybdän.

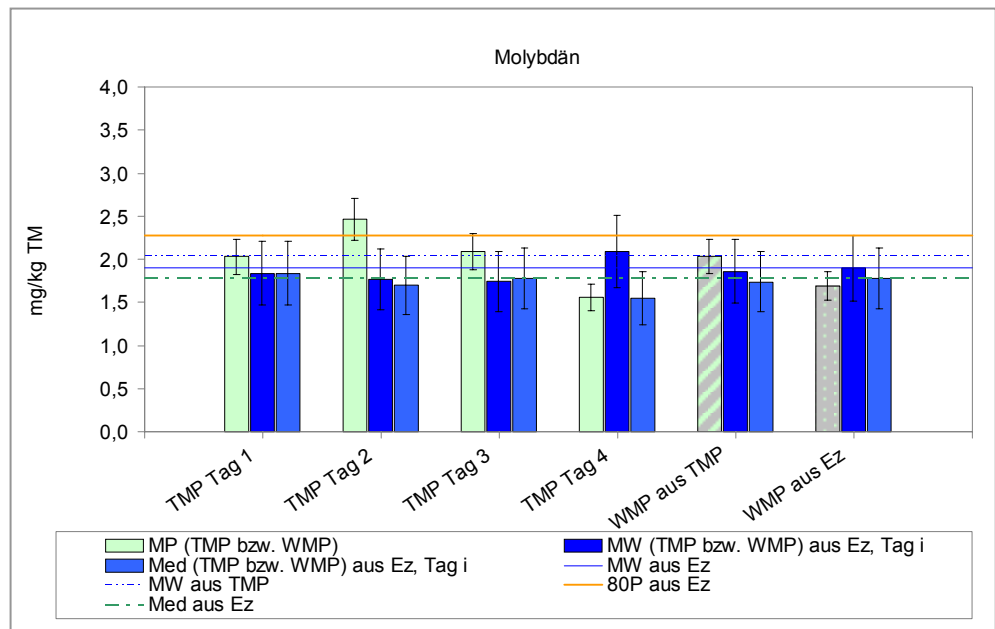


Abbildung 71: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Molybdän.

Tabelle 81 Statistische Kenngrößen der Mischproben – Molybdän.

Molybdän – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	2,0	WMP aus Ez	1,7
Stabw.	0,3	Stabw.	0,3
% RSD	14	% RSD	18

Tabelle 82: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Molybdän.

Molybdän – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	1,9	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	1,8; 2,3
unteres K.I. MW (95 %)	1,5	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	1,5
oberes K.I. MW (95 %)	2,3	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	2,2

Verteilung: Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung kann nicht verworfen werden.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 3,4 +/- 2,7 mg/kg TM (Anmerkung: ohne Rohgasbilanzierung).

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

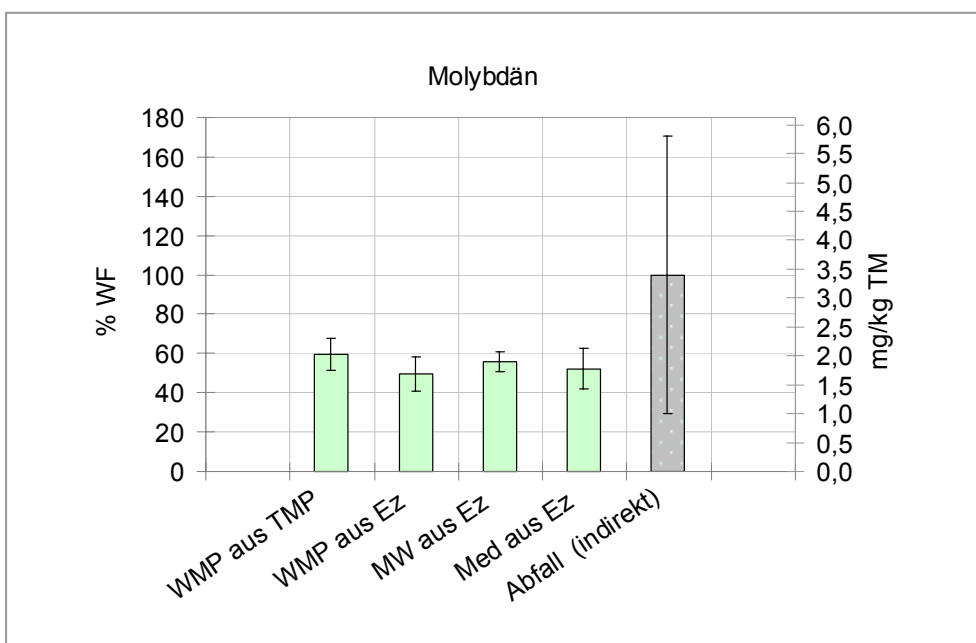


Abbildung 72: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Molybdän.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Molybdän

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$).



Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Molybdän

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – zufälliger Unterschied zwischen den Varianzen – beide Mittelwerte unterscheiden sich nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

8.3.13 Nickel

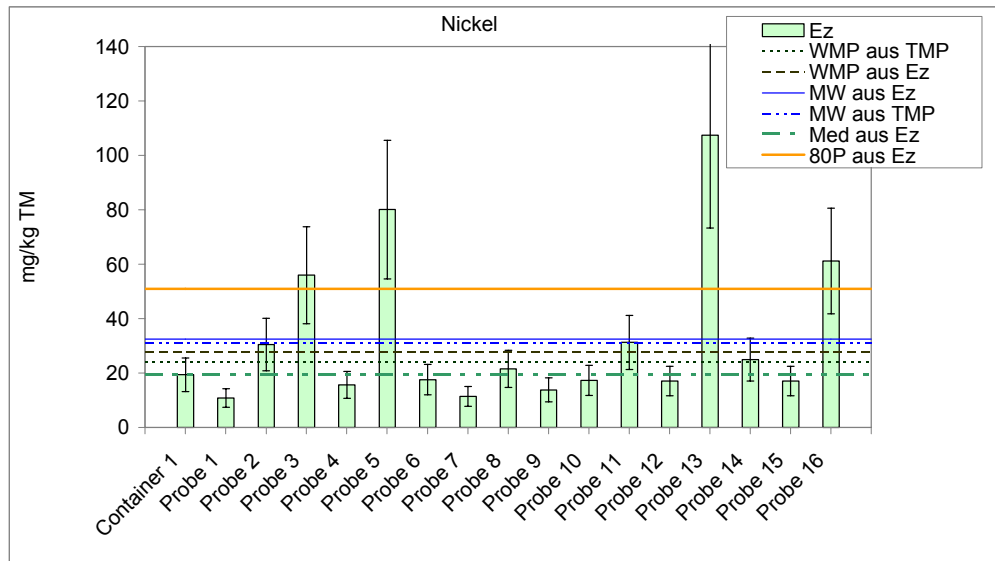


Abbildung 73: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Nickel.

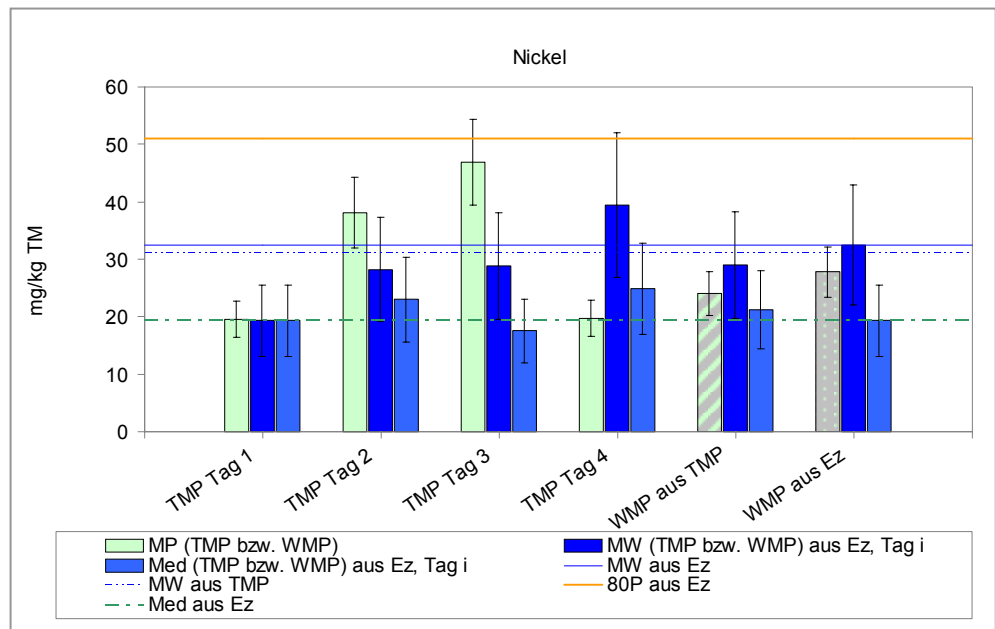


Abbildung 74: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Nickel.



Tabelle 83: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Nickel.

Nickel – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	24	WMP aus Ez	28
Stabw.	1	Stabw.	10
% RSD	4	% RSD	35

Tabelle 84: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Nickel.

Nickel – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	32	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	19; 51
unteres K.I. MW (95 %)	18	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	17
oberes K.I. MW (95 %)	47	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	31

Verteilung: *Signifikante Abweichung von der Normalverteilung.*

Nickel: Anteil aus aussortierten Metallen 80 mg/kgTM²⁷.

Die Berücksichtigung des Metallanteils ergibt, bezogen auf die Output-Fraktion heizwertreich 50–250 mm:

~ 105 mg/kg TM (WMP aus TMP + Metallanteil)

~ 110 mg/kg TM (WMP aus Ez + Metallanteil)

~ 110 mg/kg TM (MW + Metallanteil)

~ 100 mg/kg TM (Median + Metallanteil)

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 15 +/- 40 mg/kg TM.

²⁷ Quelle: SKUTAN & BRUNNER 2006



Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

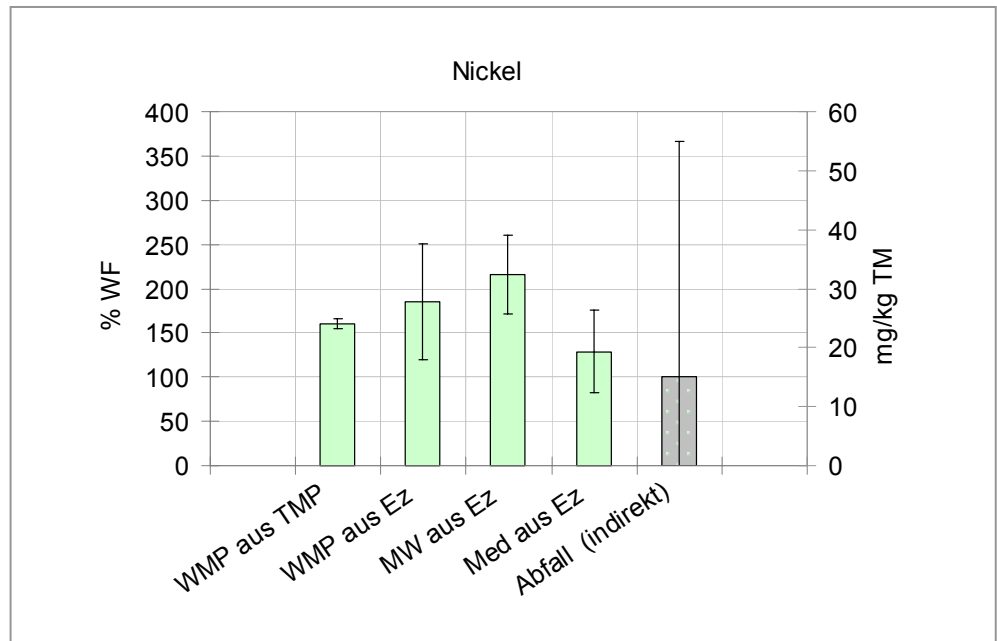


Abbildung 75: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortierte Leichtfraktion) – Nickel.

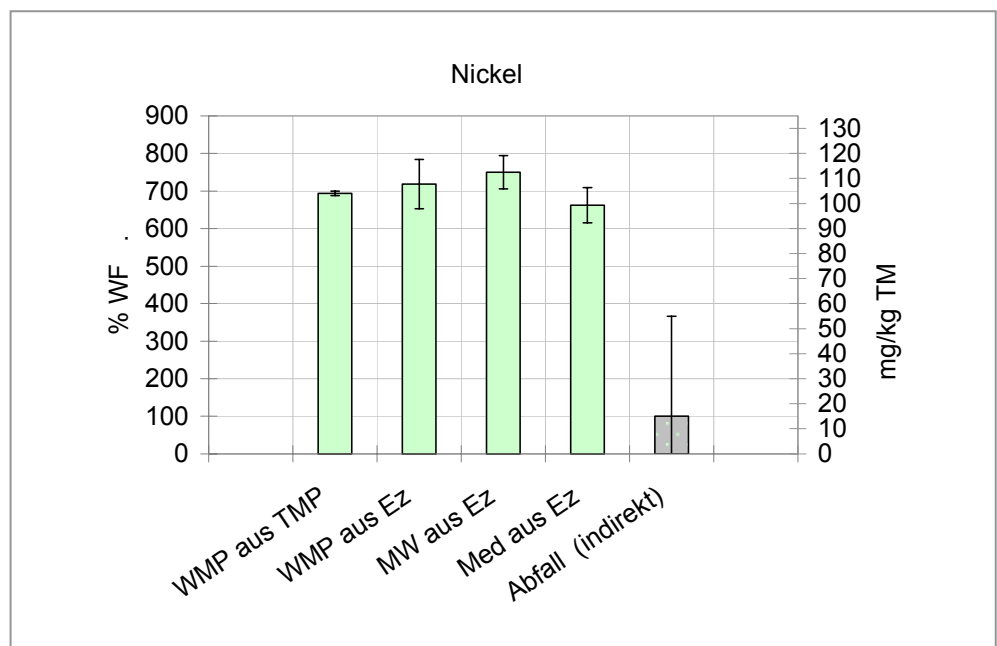


Abbildung 76: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortiert + Metall) – Nickel.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Nickel

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Nickel

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – zufälliger Unterschied zwischen den Varianzen – beide Mittelwerte unterscheiden sich nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

8.3.14 Quecksilber

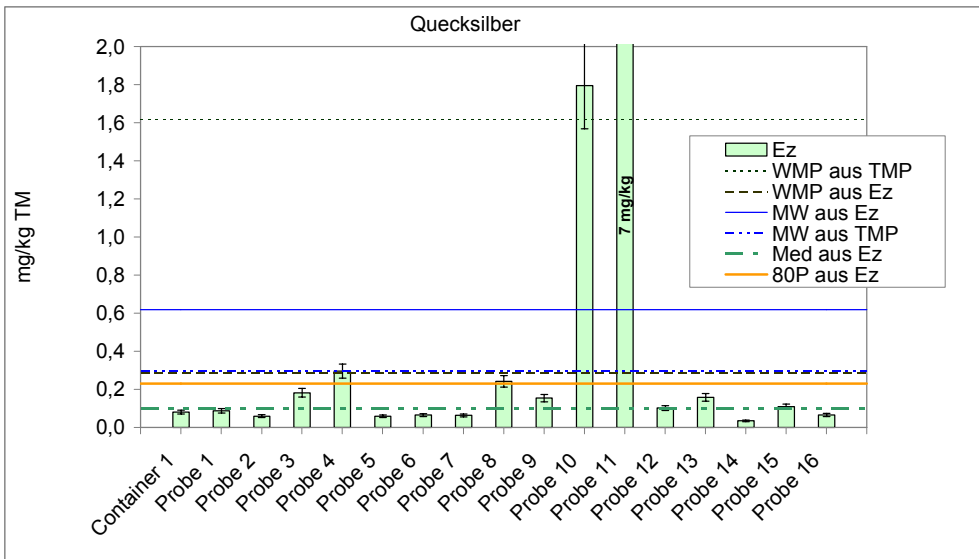


Abbildung 77: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Quecksilber.

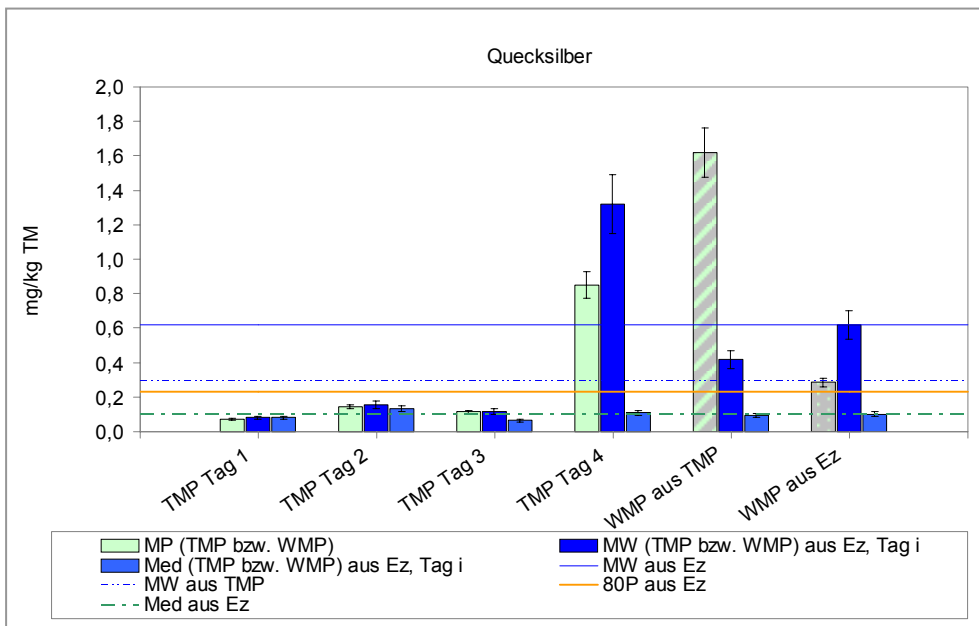


Abbildung 78: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Quecksilber.



Tabelle 85: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Quecksilber.

Quecksilber – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	1,6	WMP aus Ez	0,3
Stabw.	2,1	Stabw.	0,03
% RSD	130	% RSD	10

Tabelle 86: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Quecksilber.

Quecksilber – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	0,62	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	0,10; 0,23
unteres K.I. MW (95 %)	0	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	0,06
oberes K.I. MW (95 %)	1,5	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	0,18

Verteilung: Signifikante Abweichung von der Normalverteilung.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 0,46 +/- 0,07 mg/kg TM.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

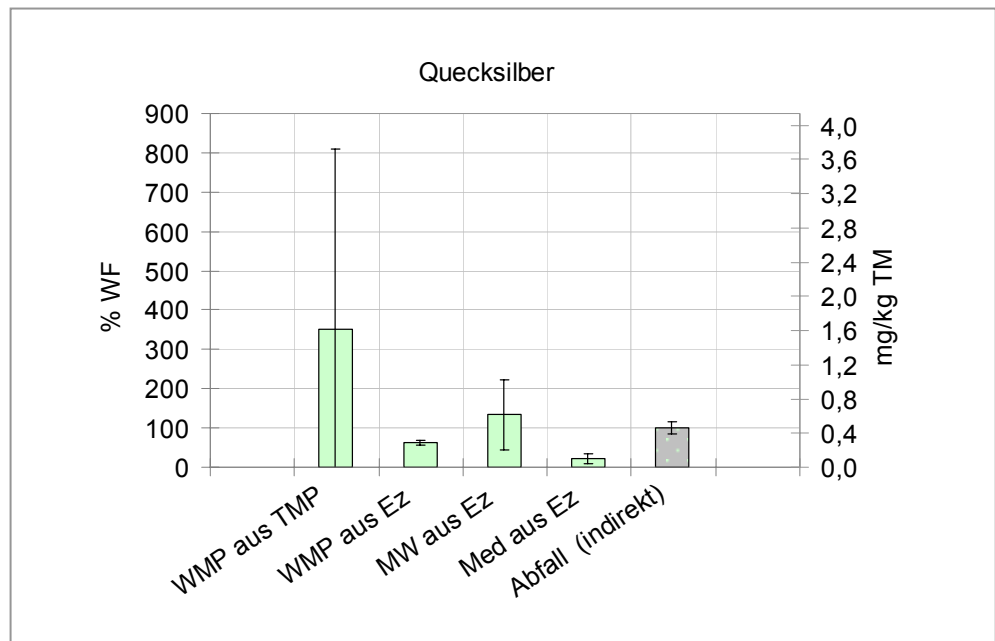


Abbildung 79: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Quecksilber.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Quecksilber

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$). Die Standardabweichung der Einzelproben ist jedoch sehr hoch (siehe auch Konfidenzintervall des Mittelwertes).

Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Quecksilber

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen ($\alpha = 0,01$) – ein Vergleich der Mittelwerte ist nicht möglich.

8.3.15 Thallium

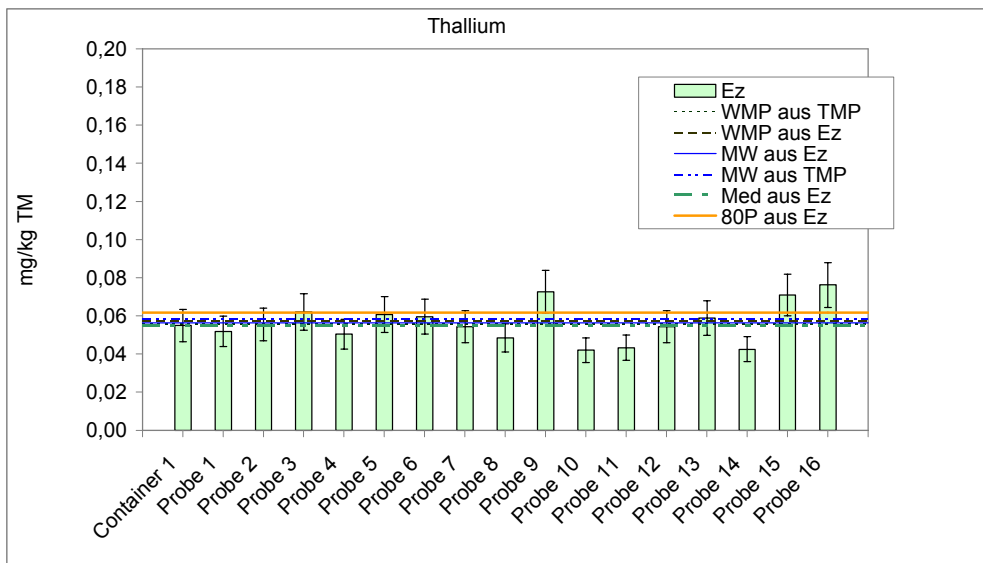


Abbildung 80: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Thallium.

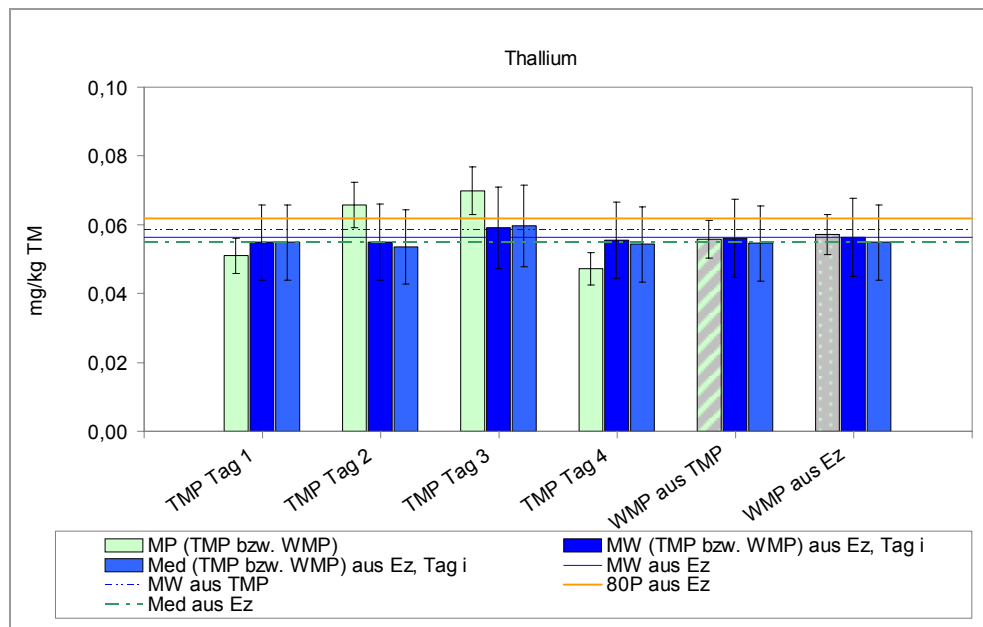


Abbildung 81: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Thallium.



Tabelle 87: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Thallium (informative Ergebnisse über der Nachweisgrenze und < Bestimmungsgrenze).

Thallium – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	0,06	WMP aus Ez	0,06
Stabw.	0,01	Stabw.	-
% RSD	11	% RSD	0,01

Tabelle 88: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Thallium (informative Ergebnisse über der Nachweisgrenze und < Bestimmungsgrenze).

Thallium – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	0,06	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	0,06; 0,06
unteres K.I. MW (95 %)	0,05	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	0,05
oberes K.I. MW (95 %)	0,06	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	0,06

Verteilung: Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung kann nicht verworfen werden.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 0,06 +/- 0,01 mg/kg TM.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

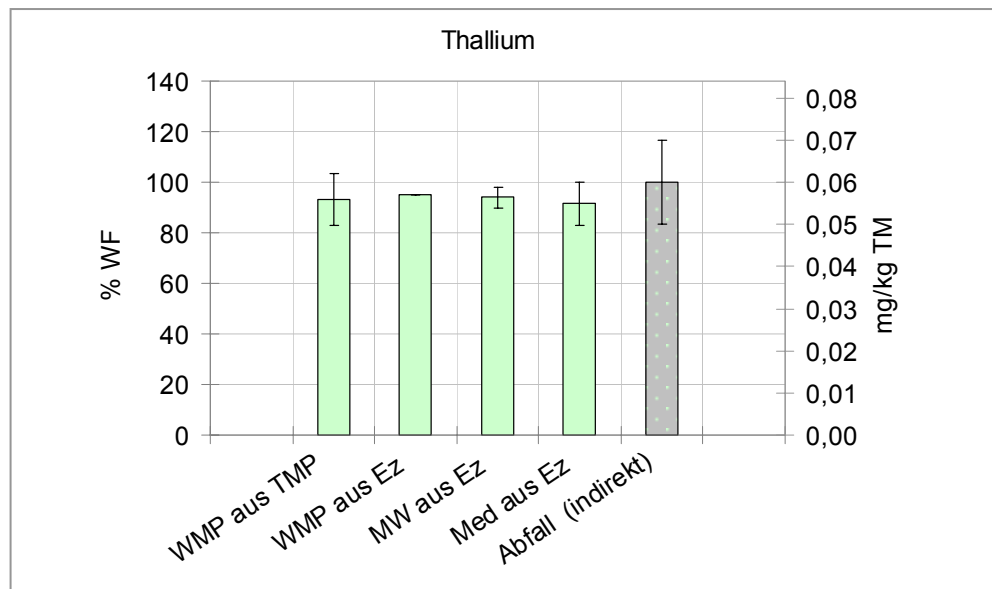


Abbildung 82: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Thallium.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Thallium

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$). Die berechneten Mittelwerte und Mischprobenergebnisse für Thallium liegen unter der Bestimmungsgrenze des Verfahrens und sind mit höheren Unsicherheiten behaftet (BG: 0,8 mg/kg TM).



Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Thallium

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – wahrscheinlicher Unterschied zwischen den Varianzen – beide Mittelwerte unterscheiden sich nur zufällig ($\alpha = 0,05$). Beide Werte liegen unter der Bestimmungsgrenze des Verfahrens und sind mit höheren Unsicherheiten behaftet (BG: 0,8 mg/kg TM).

8.3.16 Vanadium

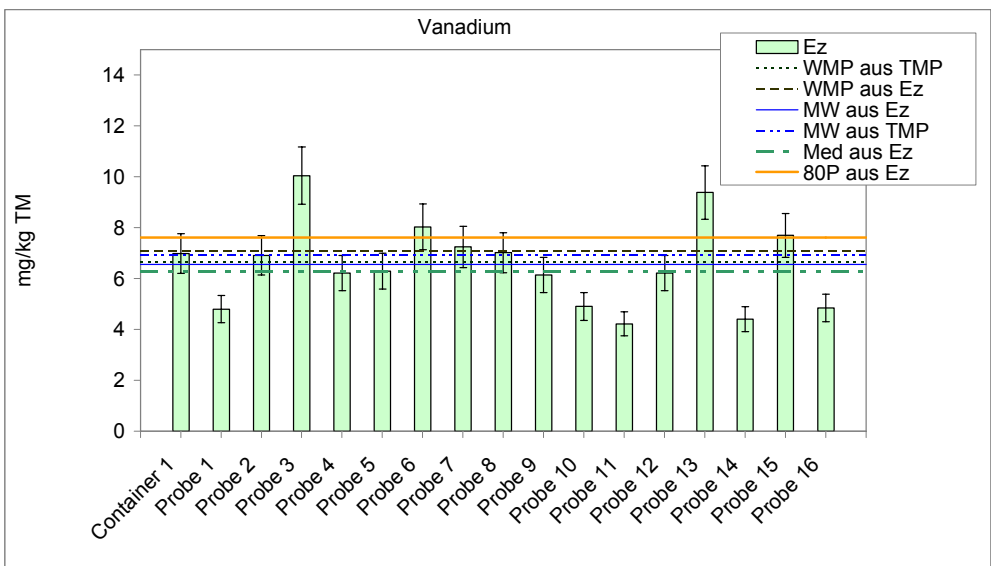


Abbildung 83: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Vanadium.

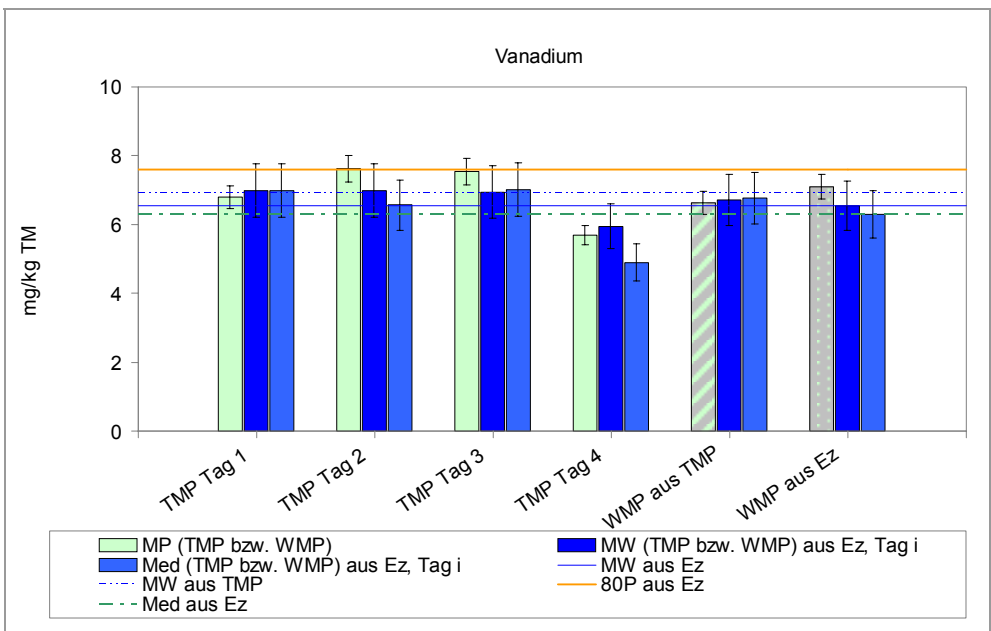


Abbildung 84: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Vanadium.



Tabelle 89: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Vanadium.

Vanadium – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	6,6	WMP aus Ez	7,1
Stabw.	0,3	Stabw.	1,1
% RSD	4	% RSD	16

Tabelle 90: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Vanadium.

Vanadium – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	6,5	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	6,3; 7,6
unteres K.I. MW (95 %)	5,7	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	4,9
oberes K.I. MW (95 %)	7,4	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	7,2

Verteilung: Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung kann nicht verworfen werden.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 6,5 +/- 0,6 mg/kg TM.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

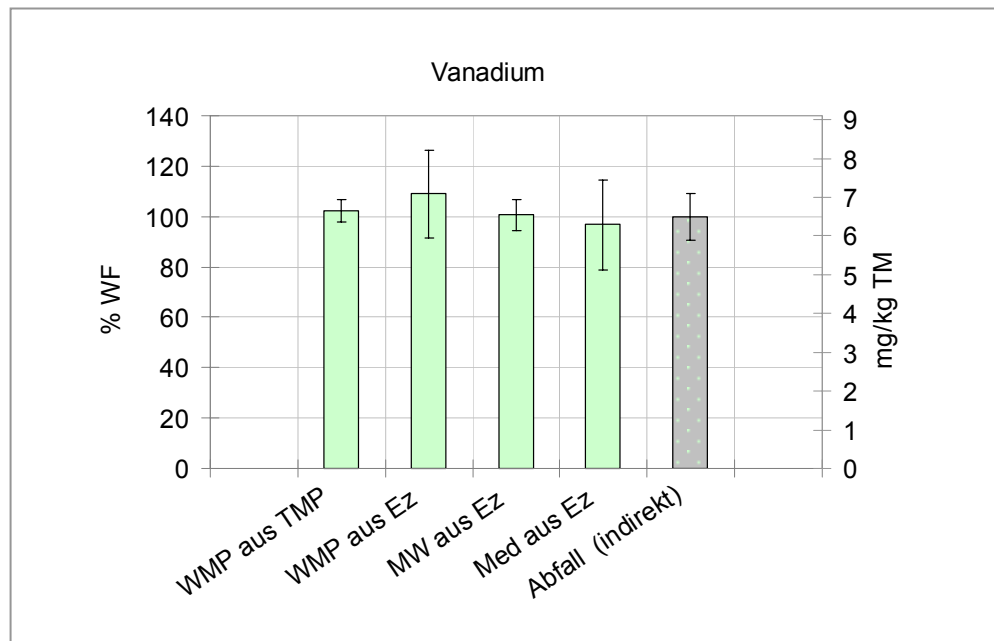


Abbildung 85: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Vanadium.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Vanadium

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Vanadium

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen ($\alpha = 0,01$) – ein Mittelwertvergleich ist nicht möglich.

8.3.17 Zink

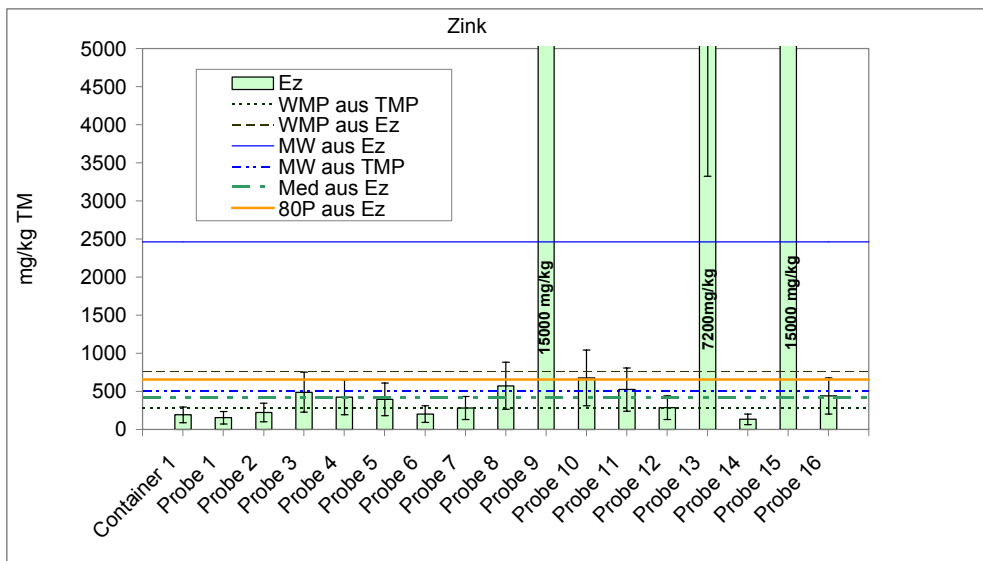


Abbildung 86: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Zink.

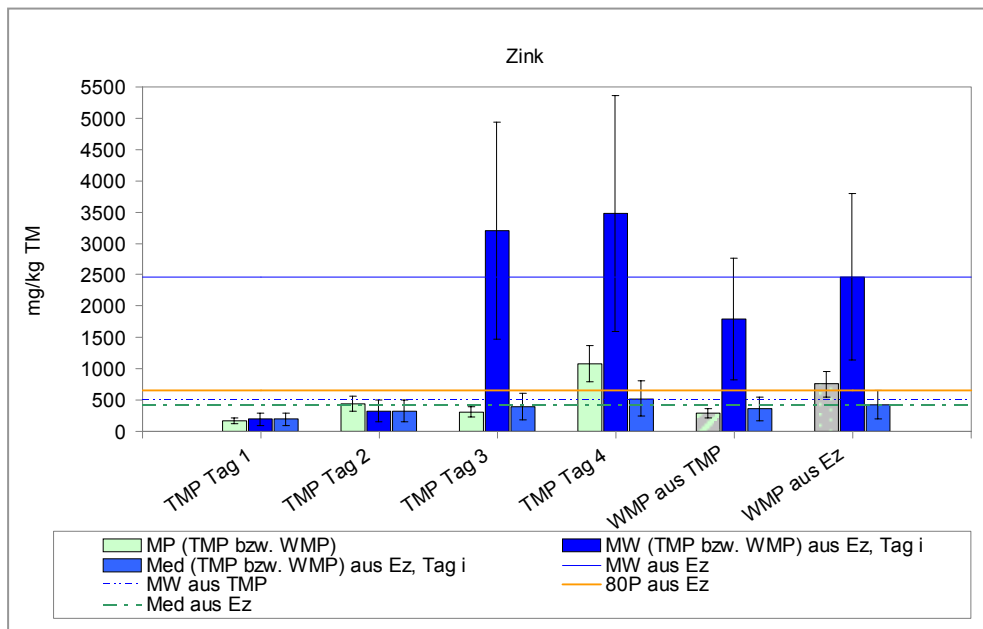


Abbildung 87: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Zink.



Tabelle 91: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Zink.

Zink – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	290	WMP aus Ez	760
Stabw.	26	Stabw.	620
% RSD	9	% RSD	82

Tabelle 92: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Zink.

Zink – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	2.500	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	420; 650
unteres K.I. MW (95 %)	0	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	220
oberes K.I. MW (95 %)	5.000	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	570

Verteilung: Signifikante Abweichung von der Normalverteilung.

Zink: Anteil aus aussortierten Metallen 790 mg/kgTM²⁸ (670 mg/kgTM²⁹).

Die Berücksichtigung des Metallanteils ergibt, bezogen auf die Output-Fraktion heizwertreich 50–250 mm:

- ~ 1.080 mg/kg TM (WMP aus TMP + Metallanteil)
- ~ 1.600 mg/kg TM (WMP aus Ez + Metallanteil)
- ~ 3.300 mg/kg TM (MW + Metallanteil)
- ~ 1.200 mg/kg TM (Median + Metallanteil)

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 740 +/- 460 mg/kg TM (280–1.200 mg/kg TM).

²⁸ Kupfermetallanteilbestimmung durch Aussortieren von Kupfer im Rahmen dieser Studie (Herkunft Kupferlitzen aus Kabel und Bewertung des Kupferanteils aus Messingteilen).

²⁹ Quelle: SKUTAN & BRUNNER 2006.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

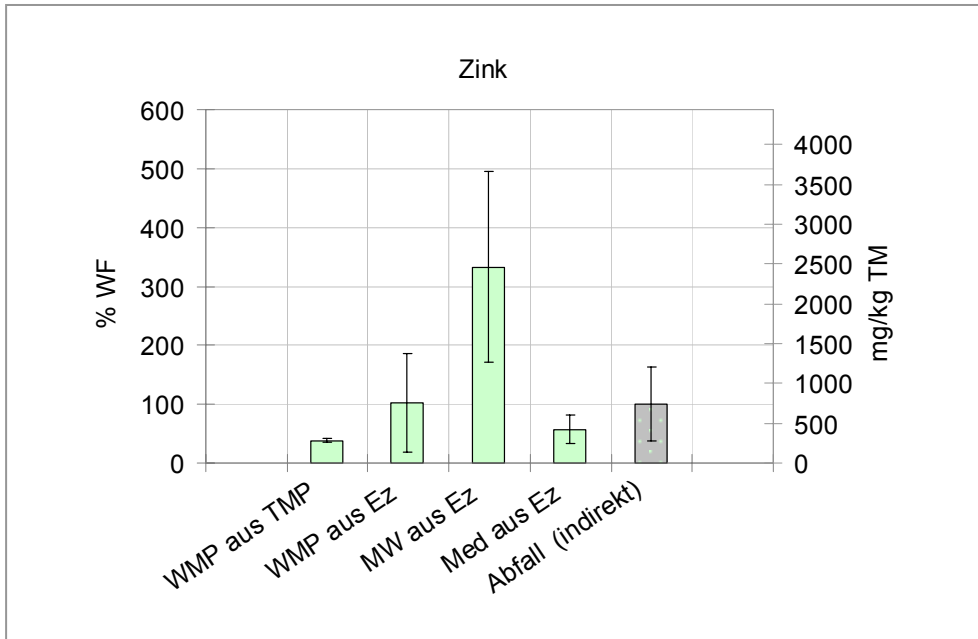


Abbildung 88: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortierte Leichtfraktion) – Zink.

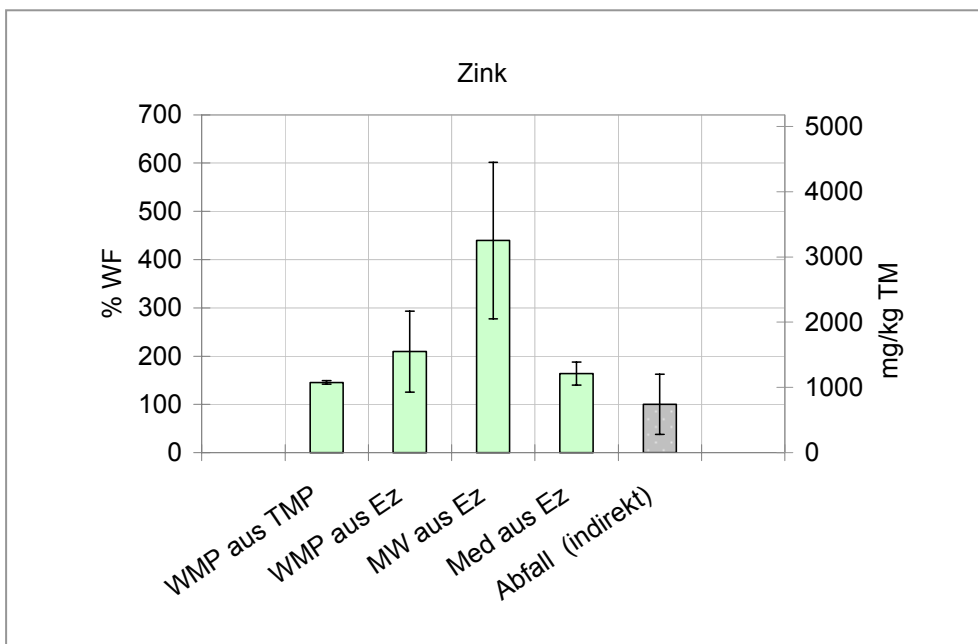


Abbildung 89: Gegenüberstellung der Ergebnisse (aussortiert + Metall) – Zink.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Zink

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$). Die Standardabweichung der Einzelproben ist jedoch sehr hoch (siehe Konfidenzintervall des berechneten Mittelwertes).



Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Zinn

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen ($\alpha = 0,01$) – ein Mittelwertvergleich ist nicht möglich.

8.3.18 Zinn

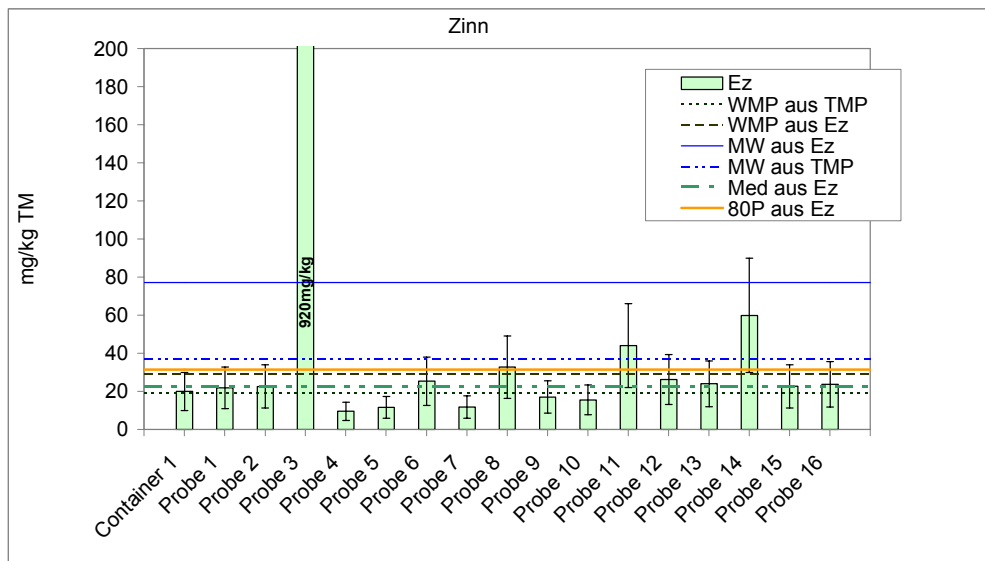


Abbildung 90: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Zinn.

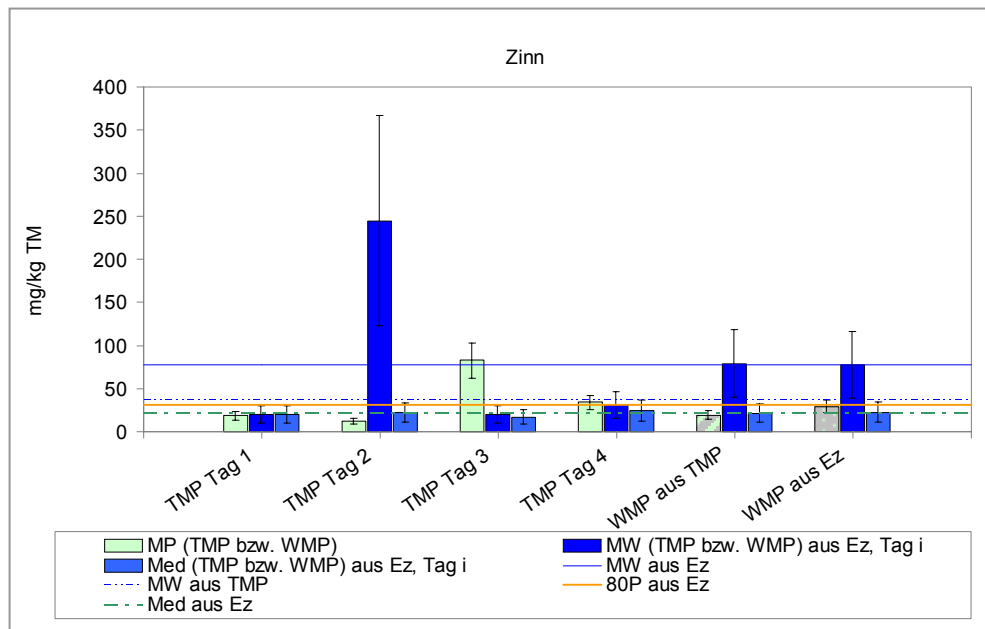


Abbildung 91: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Zinn.

Tabelle 93: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Zinn.

Zinn – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	19	WMP aus Ez	29
Stabw.	14	Stabw.	9
% RSD	71	% RSD	30

Tabelle 94: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Zinn.

Zinn – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	77	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	23; 31
unteres K.I. MW (95 %)	0	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	17
oberes K.I. MW (95 %)	190	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	26

Verteilung: Signifikante Abweichung von der Normalverteilung.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 37 +/- 4 mg/kg TM.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches):

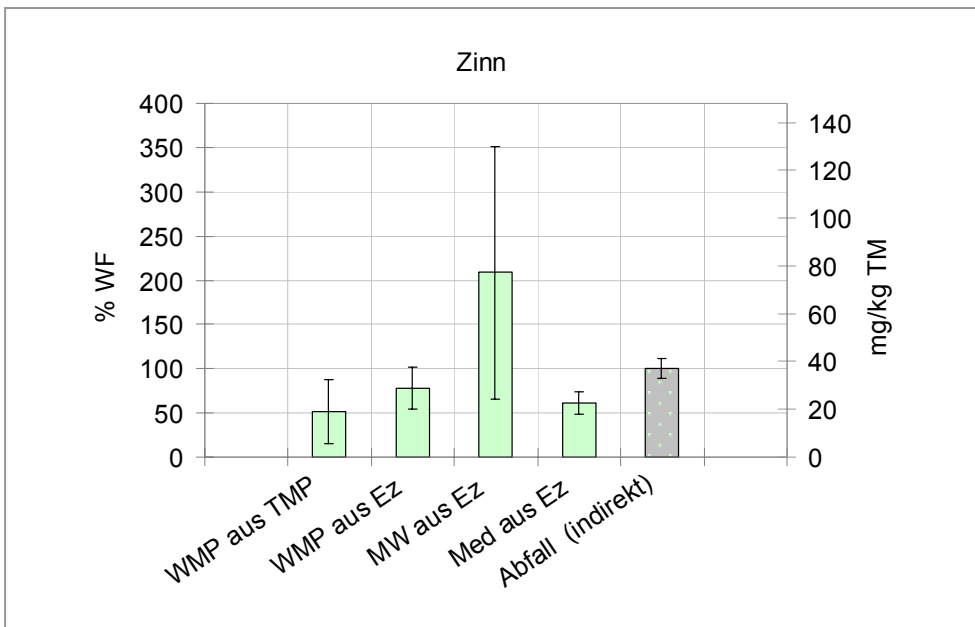


Abbildung 92: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Zinn.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Zinn

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$). Die Standardabweichung der Einzelproben ist jedoch sehr hoch (siehe Konfidenzintervall des berechneten Mittelwertes).



Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Zinn

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – zufälliger Unterschied zwischen den Varianzen – beide Mittelwerte unterscheiden sich nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

8.3.19 Schwefel

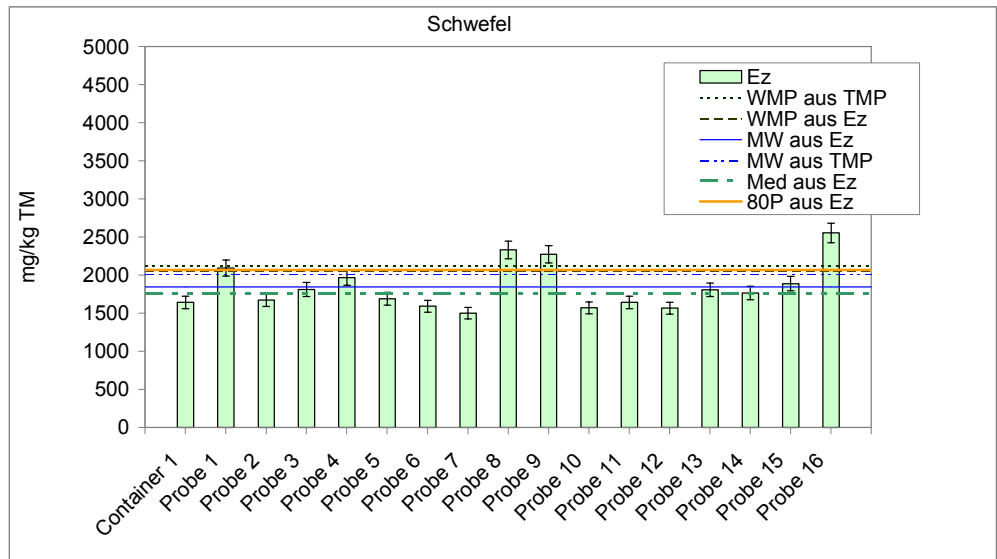


Abbildung 93: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Schwefel.

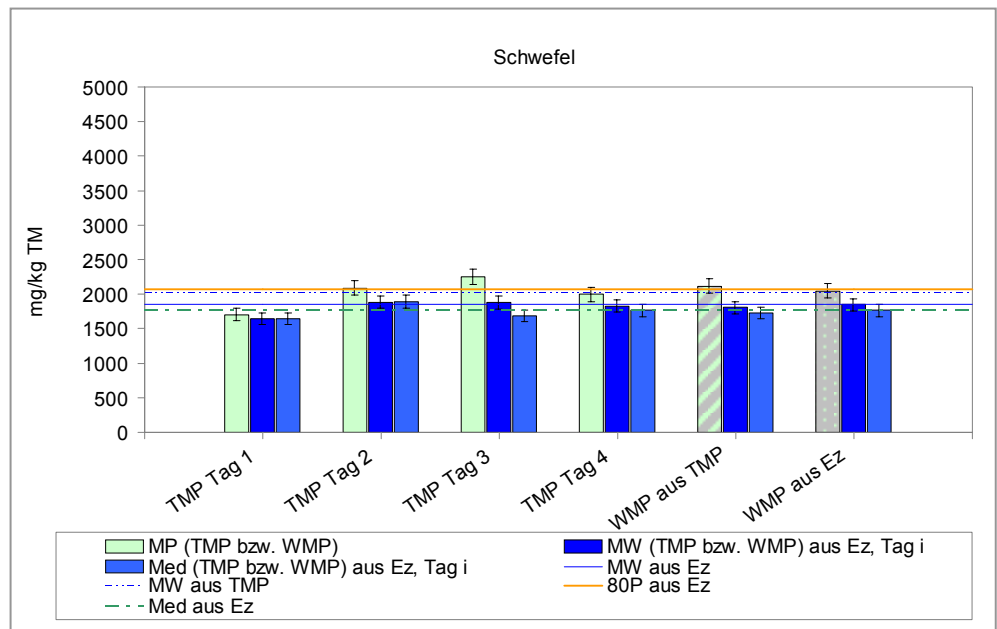


Abbildung 94: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Schwefel.



Tabelle 95: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Schwefel.

Schwefel – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
WMP aus TMP	2.100	WMP aus Ez	2.100
Stabw.	140	Stabw.	310
% RSD	6	% RSD	15

Tabelle 96: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Schwefel.

Schwefel – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	mg/kg TM	Statistische Kenngrößen	mg/kg TM
MW aus Ez (17)	1.800	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	1.800; 2.100
unteres K.I. MW (95 %)	1.700	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	1.600
oberes K.I. MW (95 %)	2.000	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	2.000

Verteilung: Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung musste nicht verworfen werden.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: nicht bilanziert.

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Schwefel

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

Vergleich ein- und zweistufige Mischproben – WMP aus TMP und WMP aus Ez – Schwefel

Der Vergleich wurde auf Basis der jeweils vier getrennten Analysenergebnisse im Rahmen der Varianzanalyse durchgeführt – zufälliger Unterschied zwischen den Varianzen – beide Mittelwerte unterscheiden sich nur zufällig ($\alpha = 0,05$).



8.3.20 Unterer Heizwert

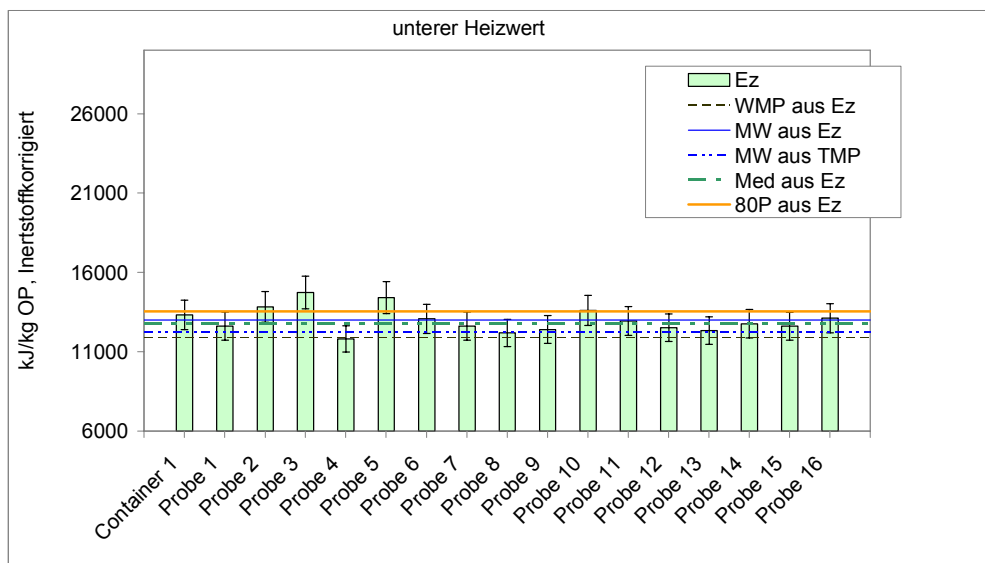


Abbildung 95: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Einzelproben – Unterer Heizwert.

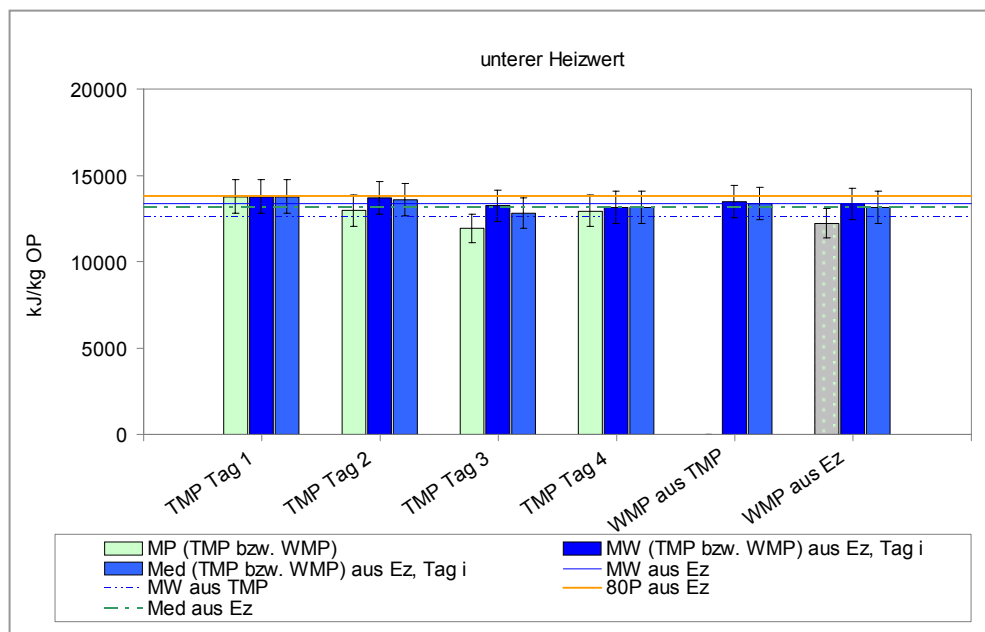


Abbildung 96: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischprobenanalyse und Mittelwerte aus zugehörigen Einzelproben – Unterer Heizwert.

Tabelle 97: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Unterer Heizwert.

Unterer Heizwert – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	kJ/kg OP, Inertstoffkorrigiert	Statistische Kenngrößen	kJ/kg OP, Inertstoffkorrigiert
WMP aus TMP	-	WMP aus Ez	11.900
Stabw.	-	Stabw.	-
% RSD	-	% RSD	-

Tabelle 98: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Unterer Heizwert.

Unterer Heizwert – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	kJ/kg OP, Inertstoffkorrigiert	Statistische Kenngrößen	kJ/kg OP, Inertstoffkorrigiert
MW aus Ez (17)	13.000	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	12.800; 13.500
unteres K.I. MW (95 %)	12.600	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	12.500
oberes K.I. MW (95 %)	13.400	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	13.300

Verteilung: Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung musste nicht verworfen werden.

Ergebnis aus dem Verbrennungsversuch: 12.600 +/- 1.700 kJ/kg.

Wiederfindungsraten der Mischproben und Einzelproben (bezogen auf das Ergebnis des Verbrennungsversuches, unterer Heizwert in kJ/kg OP, Inertstoffkorrigiert):

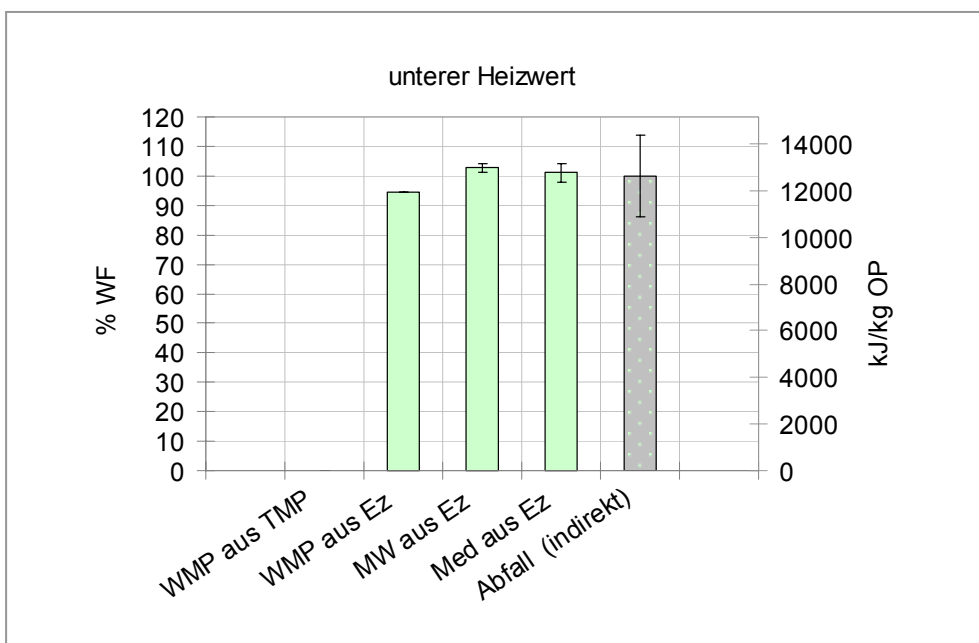


Abbildung 97: Gegenüberstellung der Ergebnisse – Unterer Heizwert.



Tabelle 99: Statistische Kenngrößen der Mischproben – Unterer Heizwert (Bezugsbasis Trockenmasse).

Unterer Heizwert – Ergebnis Mischprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	kJ/kg TM, Inertstoffkorrigiert	Statistische Kenngrößen	kJ/kg TM, Inertstoffkorrigiert
WMP aus TMP	-	WMP aus Ez	19.700
Stabw.	-	Stabw.	-
% RSD	-	% RSD	-

Tabelle 100: Statistische Kenngrößen der Einzelproben – Unterer Heizwert (Bezugsbasis Trockenmasse).

Unterer Heizwert – Ergebnis Einzelprobenanalyse			
Statistische Kenngrößen	kJ/kg TM, Inertstoffkorrigiert	Statistische Kenngrößen	kJ/kg TM, Inertstoffkorrigiert
MW aus Ez (17)	20.000	Median; 80 Perzentil aus Ez (17)	19.800; 20.400
unteres K.I. MW (95 %)	19.500	Unteres Quartil (25 Perzentil) Ez	19.600
oberes K.I. MW (95 %)	20.400	Oberes Quartil (75 Perzentil) Ez	20.300

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Einzelproben – Unterer Heizwert

Die WMP aus Ez unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Einzelproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$).

8.3.21 Polychlorierte Biphenyle (PCB 7)

Summe der Kongenere PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 und PCB 180.

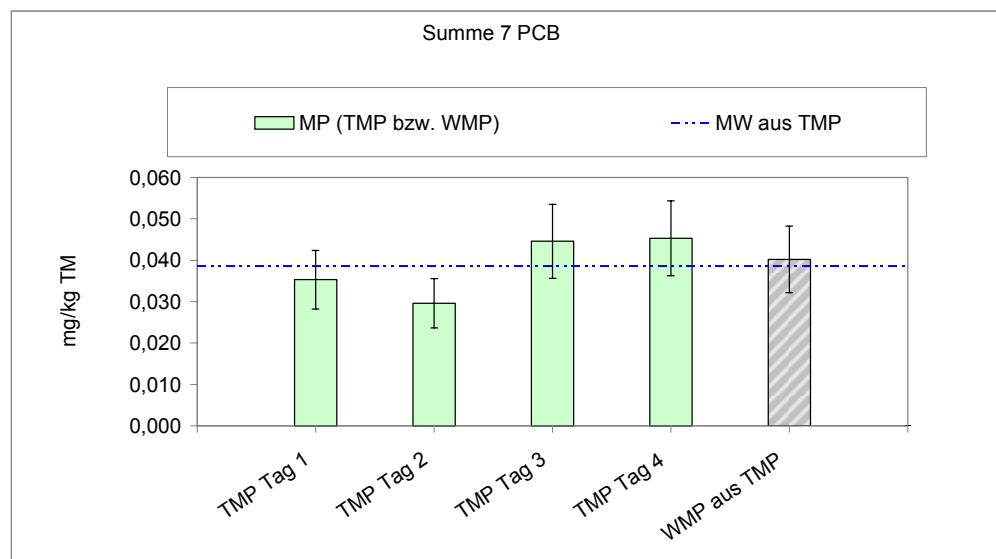


Abbildung 98: Darstellung der statistischen Kenngrößen – Mischproben – Summe PCB 7.



Tabelle 101: Auswertung der Mischproben – Kongenere und Summe PCB 7.

Kon-gener	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Summe PCB 7
Einheit	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
NG	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,014
BG	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,028
TMP Tag 1	0,009	0,003	0,004	n.n.	0,005	0,009	0,005	0,035
TMP Tag 2	0,010	0,003	0,004	n.n.	0,004	0,006	0,004	0,030
TMP Tag 3	0,009	0,004	0,007	n.n.	0,010	0,010	0,005	0,045
TMP Tag 4	0,019	0,005	0,004	n.n.	0,005	0,007	0,005	0,045
WMP aus TMP	0,014	0,004	0,005	n.n.	0,006	0,007	0,005	0,040
MW TMP	0,012	0,004	0,005	n.n.	0,006	0,008	0,005	0,039
Med TMP	0,010	0,003	0,004	n.n.	0,005	0,008	0,005	0,040

Mischprobenanalyse versus Mittelwertbildung aus Tagesmischproben – Summe PCB 7

Die WMP aus TMP unterscheidet sich vom berechneten Mittelwert aus Tagesmischproben nur zufällig ($\alpha = 0,05$).



Tabelle 102: Vergleich der Ergebnisse Unterer Heizwert (roh) nach Analyse und Berechnungsformel³⁰.

Parameter	Unterer Heizwert analysiert, (roh), Inertanteil korrigiert	Unterer Heizwert berechnet, (roh), Inertanteil korrigiert.
eingesetzte Fraktion	lutro, < 0,5 mm	-
Einheit	kJ/kg OP	kJ/kg OP
Probenbezeichnung		
Container 1	13.300	13.100
Probe 1	12.600	12.300
Probe 2	13.800	13.500
Probe 3	14.700	14.400
Probe 4	11.800	11.500
Probe 5	14.400	14.000
Probe 6	13.100	12.700
Probe 7	12.600	12.300
Probe 8	12.200	11.900
Probe 9	12.400	12.100
Probe 10	13.600	13.200
Probe 11	12.900	12.600
Probe 12	12.500	12.200
Probe 13	12.300	12.000
Probe 14	12.800	12.400
Probe 15	12.600	12.300
Probe 16	13.100	12.800
Anzahl Ez	17	17
Mittelwert Ez	13.000	12.700
Median Ez	12.800	12.400
80 Perzentil Ez	13.500	13.200
10 Perzentil Ez	12.300	12.000
unteres Quartil (25 P)	12.500	12.200
oberes Quartil (75 P)	13.300	13.100
% RSD Ez	6	6
unteres K.I. % RSD Ez (90 %)	5	5
oberes K.I. % RSD Ez (90 %)	9	9

Die mittlere Wiederfindungsrate, bezogen auf den chemisch-analytisch ermittelten Unteren Heizwert (inkl. Sulfat, CHN-Analyse), beträgt 98 %.

³⁰ Details zur Berechnung siehe Kapitel 4.7.6.



8.4 Empirische Ermittlung der Verhältnisse von 80 Perzentil zu 50 Perzentil

Tabelle 104: Empirisch ermittelte Verhältnisse der statistischen Kenngrößen 80 Perzentil zu Median und Mittelwert und Ergebnis der Prüfung auf Vorliegen einer Normalverteilung.

Parameter	Verhältnis		NV?
	80 Perzentil zu Median	80 Perzentil zu Mittelwert	
Antimon	2,0	1,2	-
Arsen	1,4	1,2	+
Blei	1,8	0,8	-
Brom	3,2	1,1	-
Cadmium	2,6	1,4	-
Chlor	1,1	1,1	+
Chrom	1,4	1,4	+
Kobalt	1,8	0,7	-
Kupfer	7,8	0,8	-
Mangan	1,5	1,2	~
Molybdän	1,3	1,2	+
Nickel	2,6	1,6	-
Quecksilber	2,3	0,4	-
Selen	2,0	1,5	-
Thallium	1,1	1,1	+
Vanadium	1,2	1,2	+
Zink	1,6	0,3	-
Zinn	1,4	0,4	-
Schwefel	1,2	1,1	+
H _u (OP), Inertanteil korrigiert	1,1	1,0	+
H _u (TM), Inertanteil korrigiert	1,0	1,0	+

NV Normalverteilung

+ Normalverteilung

- signifikante Abweichung von der Normalverteilung (Signifikanzniveau 1 %)

~ wahrscheinliche Abweichung von der Normalverteilung (Signifikanzniveau 5 %)

Normalverteilte Datensätze zeigen empirisch ermittelte Verhältnisse von 80 Perzentil zu Median (bzw. Verhältnis 80 Perzentil zu Mittelwert) von 1–1,4.

Bei signifikant ($\alpha = 0,01$) bzw. wahrscheinlich ($\alpha = 0,05$) von einer Normalverteilung abweichenden Datenverteilungen werden Verhältnisse von 80 Perzentil zu Median von 1,4–2,6 (exkl. Brom und Kupfer) erhalten.



8.5 Ergebnisse heizwertreiche Fraktion – chemisch-analytische Charakterisierung und Verbrennungsversuch

In den nachfolgenden Tabellen werden die Ergebnisse der heizwertreichen Fraktion nach chemisch-analytischer Charakterisierung und nach indirekter Analyse durch Bilanzierung des Verbrennungsversuches dargestellt. Für die Tabellen wurden die statistischen Kenngrößen Mittelwert und Median herangezogen, die aus 17 Einzelprobenanalysen berechnet wurden. In der Spalte „Stabw. MW“ wird die Standardabweichung für den berechneten Mittelwert der 17 Einzelproben angegeben (P = 68 %), die Daten in der Spalte „Semi-quartilsabstand“ können als Maß für die Unsicherheit des Medians herangezogen werden. Für die Verbrennungsversuchsdaten wurden die Unsicherheiten der Schlacke-, Asche- und Rohgasanalysen sowie der Betriebsdaten abgeschätzt und kombiniert („+/- Uns.“).

Tabelle 103: Gegenüberstellung der Ergebnisse heizwertreiche Fraktion – chemisch-analytische Charakterisierung und Verbrennungsversuch – Aluminium bis Brom (Bezug t Abfall).

Parameter	Einheit	Chemisch-analytische Charakterisierung				Verbrennungsversuch	
		MW WMP aus Ez	Stabw. MW	Median WMP aus Ez	Semi-quartil-sab-stand	Abfall	+/- Uns.
Aluminium, gesamt	g/t Abfall	12.000	1.100	12.000	3.200	7.600	3.400
Aluminium aus Hohlkörpern	g/t Abfall	5.600	250	5.900	380		
Antimon	g/t Abfall	60	16	34	25	33	3
Arsen	g/t Abfall	0,7	0,1	0,6	0,2	1,5	0,3
Blei	g/t Abfall	110	43	46	21	150 ³¹	31
Blei (Metallanteil) ³²	g/t Abfall	140		140			
Blei, gesamt	g/t Abfall	250		190			
Brom	g/t Abfall	110	36	38	35	72	39

³¹Die im Rahmen eines Verbrennungsversuches bei der Fernwärme Wien im Jahr 2003 durchgeführte Bilanzierung der eingebrachten Schadstofffracht in der heizwertreichen Fraktion ergab einen mittleren Bleigehalt von 200 g/t Abfall (Bandbreite: 118–322 g/t Abfall) (ANGERER et al.(2003).

³²Für die Abschätzung des Bleibeitrags aus Metallen wird die Metallanalyse von SKUTAN & BRUNNER (2006) herangezogen.



Tabelle 104: Gegenüberstellung der Ergebnisse heizwertreiche Fraktion – chemisch-analytische Charakterisierung und Verbrennungsversuch – Cadmium bis Kobalt (Bezug t Abfall).

Parameter	Einheit	Chemisch-analytische Charakterisierung				Verbrennungsversuch	
		MW WMP aus Ez	Stabw. MW	Median WMP aus Ez	Semi-quartil-sab-stand	Abfall	+/- Uns.
Cadmium	g/t Abfall	3,1	0,9	1,7	0,6		
Cadmium (Metallanteil) ³⁴	g/t Abfall	1,4		1,4		3,8 ³³	0,5
Cadmium, gesamt	g/t Abfall	4,5		3,1			
Chlor	g/t Abfall	6.900	410	6.700	920	5.300	1.300
Chrom	g/t Abfall	96	10	91	32		
Chrom (Metallanteil) ³⁵	g/t Abfall	88		88		41	7
Chrom, gesamt	g/t Abfall	180		180			
Kalium	g/t Abfall	1.700	39	1.700	110	-	-
Kobalt	g/t Abfall	7,7	4,3	2,9	1,2	3,9	0,5

³³Die im Rahmen eines Verbrennungsversuches bei der Fernwärme Wien im Jahr 2003 durchgeführte Bilanzierung der eingebrachten Schadstofffracht in der heizwertreichen Fraktion ergab einen mittleren Cadmiumgehalt von 5,5 g/t Abfall (Bandbreite: 2,9–10,4 g/t Abfall) (ANGERER et al. 2003).

³⁴Für die Abschätzung des Cadmiumbeitrags aus Metallen wird die Metallanalyse von SKUTAN & BRUNNER (2006) herangezogen.

³⁵Für die Abschätzung des Chrombeitrags aus Metallen wird die Metallanalyse von SKUTAN & BRUNNER (2006) herangezogen.



Tabelle 105: Gegenüberstellung der Ergebnisse heizwertreiche Fraktion – chemisch-analytische Charakterisierung und Verbrennungsversuch – Kupfer bis Nickel (Bezug t Abfall).

Parameter	Einheit	Chemisch-analytische Charakterisierung				Verbrennungsversuch	
		MW WMP aus Ez	Stabw. MW	Median WMP aus Ez	Semi-quartil-sab-stand	Abfall	+/- Uns.
Kupfer	g/t Abfall	510	290	52	74		
Kupfer (Metallanteil) ³⁶	g/t Abfall	950	820	600	540	300	180
Kupfer, gesamt	g/t Abfall	1.500		650			
Mangan	g/t Abfall	78	11	63	21	85	23
Molybdän	g/t Abfall	1,2	0,1	1,1	0,2	-	-
Natrium	g/t Abfall	2.300	100	2.200	270	-	-
Nickel	g/t Abfall	20	4	12	5		
Nickel (Metallanteil) ³⁷	g/t Abfall	50		50		9	25
Nickel, gesamt	g/t Abfall	71		63			

³⁶Der Kupfermetallanteil wurde durch Aussortieren von Kupfer (Herkunft Kabel, Faktor 0,2) und Messingteilen (Faktor 0,6) bestimmt. Der Vergleich der abgeschätzten Kupfergehalte (durch Sortierung) mit anderen Quellen ist zufriedenstellend (ERSA: Mittelwert 1.500 mg/kg TM bzw. Median 950 mg/kg TM versus 2.200 mg/kg TM).

³⁷Für die Abschätzung des Nickelbeitrags aus Metallen wird die Metallanalyse von SKUTAN & BRUNNER (2006) herangezogen.



Tabelle 106: Gegenüberstellung der Ergebnisse heizwertreiche Fraktion – chemisch-analytische Charakterisierung und Verbrennungsversuch – Quecksilber bis Heizwert.

Parameter	Einheit	Chemisch-analytische Charakterisierung				Verbrennungsversuch	
		MW WMP aus Ez	Stabw. MW	Median WMP aus Ez	Semi-quartil-sab-stand	Abfall	+/- Uns.
Quecksilber	g/t Abfall	0,39	0,26	0,06	0,04	0,29 ³⁸	0,04
Selen	g/t Abfall	0,37	0,09	0,28	0,16	-	-
Thallium	g/t Abfall	0,04	0,002	0,04	0,003	0,04	0,01
Vanadium	g/t Abfall	4,1	0,3	4,0	0,7	4,1	0,4
Zink	g/t Abfall	1.550	760	270	110		
Zink (Metallanteil) ³⁹	g/t Abfall	500	550	300	330	460	290
Zink, gesamt	g/t Abfall	2.050		570			
Zinn	g/t Abfall	49	33	14	3	23	3
Hu (roh), Inertanteil korrigiert	kJ/kg OP	13.000	190	12.800	400	12.600 ⁴⁰	1.700

8.6 Vergleich der Ergebnisse heizwertreiche Fraktion – unterschiedliche Quellen

Auf nachfolgenden Seiten werden die vorhandenen Daten der heizwertreichen Fraktion (50–250 mm) aus der Restmüll-Splittinganlage Wien denjenigen anderer Quellen gegenübergestellt. Die Standardabweichung „Stabw. MW“, bezogen auf den Mittelwert, wurde durch Division der Einzelstandardabweichung durch die Wurzel aus 17 berechnet (P = 68 %). Die Mittelwerte „MW (5 MP, 5 Ez)“ und zugehörigen Standardabweichungen, sowie die Metallanteile stammen aus SKUTAN & BRUNNER (2006) – die Mittelwerte „MW (3 MP)“ und zugehörigen Standardabweichungen beziehen sich auf den Endbericht von PROCHASKA et al. (2004 a).

³⁸Die im Rahmen eines Verbrennungsversuches bei der Fernwärme Wien im Jahr 2003 durchgeführte Bilanzierung der eingebrachten Schadstofffracht in der heizwertreichen Fraktion ergab einen mittleren Quecksilbergehalt von 0,31 g/t Abfall (Bandbreite: 0,12–0,68 g/t Abfall) (ANGERER et al. 2003).

³⁹Der Zinkmetallanteil wurde durch Aussortieren von Messingteilen (Faktor 0,4) bestimmt. Der Vergleich der abgeschätzten Zinkgehalte (durch Sortierung) mit anderen Quellen ist zufriedenstellend (ERSA: Mittelwert 790 mg/kg TM bzw. Median 480 mg/kg TM versus 670 mg/kg TM).

⁴⁰Der im Rahmen eines Verbrennungsversuches bei der Fernwärme Wien im Jahr 2003 über die Gleichung nach Boie berechnete Heizwert ergab 12.830 +/- 970 kJ/kg Abfall (ANGERER et al. 2003).



Tabelle 107: Vergleich der Ergebnisse betreffend heizwertreiche Fraktion aus Restmüll 50–250 mm – verschiedene Quellen⁴¹ (Al bis Pb).

Parameter	Einheit	MW (17 Ez; Al 4 Ez)	Stabw. MW	Median (17 Ez; Al 4 Ez)	Semiquartil-sabstand	MW (5 MP, 5 Ez)	Stabw.	MW (3 MP)	Stabw.
Aluminium, gesamt	mg/kg TM	19.000	1.800	20.000	5.000	22.000	2.000	30.000	2.400
Aluminium aus Hohlkörpern (Metallanteil)	mg/kg TM	8.900 ⁴²	400	9.300	600	10.000		13.000	
Antimon	mg/kg TM	95	26	55	40			40	16
Arsen	mg/kg TM	1,1	0,1	0,9	0,2			15	1
Blei	mg/kg TM	170	69	73	34	170		130	110
Blei (Metallanteil)	mg/kg TM					230			
Blei, gesamt	mg/kg TM	~ 400 ⁴³		~ 300		400	340		

Tabelle 108: Vergleich der Ergebnisse betreffend heizwertreiche Fraktion aus Restmüll 50–250 mm – verschiedene Quellen (Br bis K)

Parameter	Einheit	MW (17 Ez)	Stabw. MW	Median (17 Ez)	Semiquartil-sabstand	MW (5 MP, 5 Ez)	Stabw.	MW (3 MP)	Stabw.
Brom	mg/kg TM	170	56	60	55				
Cadmium	mg/kg TM	4,9	1,4	2,7	1,0	4,2		5	4
Cadmium (Metallanteil)	mg/kg TM					2,2			
Cadmium, gesamt	mg/kg TM	~ 7 ⁴⁴		~ 5		6,4	4,7		
Chlor	mg/kg TM	11.000	660	11.000	1.500			10.000	1.600
Chrom	mg/kg TM	150	16	140	51	100		100	31
Chrom (Metallanteil)	mg/kg TM					140			
Chrom, gesamt	mg/kg TM	~ 280 ⁴⁵		~ 280		240	110		
Kalium	mg/kg TM	2.700	62	2.700	170				

⁴¹Quellen: MW (17 Ez), Stabw. MW, Median (17 Ez), Semiquartilsabstand – Ersa; MW (5 MP, 5 Ez), Stabw. Metallanteil – SKUTAN & BRUNNER (2006), MW (3 MP), Stabw. – PROCHASKA et al. (2004 a).

⁴²Die metallischen Aluminiumgehalte (hier Hohlkörper: Mittelwert 8.900 mg/kg TM Al – Median 9.300 mg/kg TM Al) wurden durch Zählung von geleerten Aluminium Dosen (1 Dosenäquivalent zu 17 g, 95 % Aluminiumanteil) abgeschätzt. Der Vergleich der Abschätzung mit anderen Quellen (10.000 bzw. 13.000 mg/kg TM Al) ist zufriedenstellend.

⁴³Für die Abschätzung des Bleigesamtgehaltes (heizwertreiche Fraktion aussortiert + Metalle) wird die Metallanalyse von SKUTAN & BRUNNER (2006) herangezogen.

⁴⁴Für die Abschätzung des Cadmiumgesamtgehaltes (heizwertreiche Fraktion aussortiert + Metalle) wird die Metallanalyse von SKUTAN & BRUNNER (2006) herangezogen.

⁴⁵Für die Abschätzung des Chromgesamtgehaltes (heizwertreiche Fraktion aussortiert + Metalle) wird die Metallanalyse von SKUTAN & BRUNNER (2006) herangezogen.

Tabelle 109: Vergleich der Ergebnisse betreffend heizwertreiche Fraktion aus Restmüll 50–250 mm – verschiedene Quellen (Co bis Na).

Parameter	Einheit	MW (17 Ez)	Stabw. MW	Median (17 Ez)	Semi-quartil-sabstand	MW (5 MP, 5 Ez)	Stabw.	MW (3 MP)	Stabw.
Kobalt	mg/kg TM	12	7	5	2			3	3
Kupfer	mg/kg TM	810	460	82	120	900		1.300	480
Kupfer (Metallanteil)	mg/kg TM	1.500 ⁴⁶	1.300	950	860	2.200			
Kupfer, gesamt	mg/kg TM	2.300				3.100	1.700		
Mangan	mg/kg TM	120	17	99	34			220	63
Molybdän	mg/kg TM	1,9	0,2	1,8	0,3				
Natrium	mg/kg TM	3.600	160	3.600	430				

Tabelle 110: Vergleich der Ergebnisse betreffend heizwertreiche Fraktion aus Restmüll 50 – 250 mm – verschiedene Quellen (Ni bis Zn).

Parameter	Einheit	MW (17 Ez)	Stabw. MW	Median (17 Ez)	Semi-quartil-sabstand	MW (5 MP, 5 Ez)	Stabw.	MW (3 MP)	Stabw.
Nickel	mg/kg TM	32	7	19	7	30		3	1
Nickel (Metallanteil)	mg/kg TM					80			
Nickel, gesamt	mg/kg TM	~ 110 ⁴⁷		~ 100		110	58		
Quecksilber	mg/kg TM	0,62	0,41	0,10	0,06				
Selen	mg/kg TM	0,6	0,1	0,4	0,3				
Vanadium	mg/kg TM	6,5	0,4	6,3	1,2			8,3	3,2
Zink	mg/kg TM	2.500	1.200	420	180	830		580	480
Zink (Metallanteil)	mg/kg TM	790 ⁴⁸	870	480	530	670	-	-	-

⁴⁶ Der Kupfermetallanteil wurde durch Aussortieren von Kupfer (Herkunft Kabel, Faktor 0,2) und Messingteilen (Faktor 0,6) bestimmt. Der Vergleich der abgeschätzten Kupfergehalte (durch Sortierung) mit anderen Quellen ist zufriedenstellend (ERSA: Mittelwert 1.500 mg/kg TM bzw. Median 950 mg/kg TM versus 2.200 mg/kg TM).

⁴⁷ Für die Abschätzung des Nickelgesamtgehaltes (heizwertreiche Fraktion aussortiert + Metalle) wird die Metallanalyse von SKUTAN & BRUNNER (2006) herangezogen.

⁴⁸ Der Zinkmetallanteil wurde durch Aussortieren von Messingteilen (Faktor 0,4) bestimmt. Der Vergleich der abgeschätzten Zinkgehalte (durch Sortierung) mit anderen Quellen ist zufriedenstellend (ERSA: Mittelwert 790 mg/kg TM bzw. Median 480 mg/kg TM versus 670 mg/kg TM).



Tabelle 111: Vergleich der Ergebnisse betreffend heizwertreiche Fraktion aus Restmüll 50–250 mm – verschiedene Quellen (Zn bis Be)

Parameter	Einheit	MW (17 Ez)	Stabw. MW	Median (17 Ez)	Semi- quartil- sabstand	MW (5 MP, 5 Ez)	Stabw.	MW (3 MP)	Stabw.
Zink, gesamt	mg/kg TM	3.300	2.100	900	700	1.500	550	-	-
Zinn	mg/kg TM	77	53	23	5	-	-	9	5
Hu (roh), Inertanteil korrigiert	kJ/kg OP	13.000	190	12.800	400	-	-	13.700	570
PCB 7 ⁴⁹	mg/kg TM	0,039	0,008	0,040	-	-	-	0,044	0,003
Schwefel	mg/kg TM	1.800	74	1.800	160	-	-	1.700	140
Fluor	mg/kg TM	-	-	-	-	-	-	52	24
Beryllium	mg/kg TM	-	-	-	-	-	-	0,19	0,03

8.7 Abschätzung der erforderlichen Probenanzahl gemäß CEN/TR 15310-1

Tabelle 112: Abschätzung der Mindestprobenanzahl auf Basis der vorhandenen Daten zur heizwertreichen Fraktion aus Restmüll – unterer Heizwert und Chlor, Basis 400 t.

Parameter	Stat. Sicher- heit (P) %	Geforderte Präzision %	Probenanzahl (Mischproben)	Probenanzahl (Einzelproben)
			n (10)	n (1)
unterer Heizwert	90 %	10 %	2	3
	90 %	20 %	1	1
	80 %	10 %	1	2
	80 %	20 %	1	1
Chlor	90 %	10 %	8	30
	90 %	20 %	2	6
	80 %	10 %	5	20
	80 %	20 %	1	4

⁴⁹Die statistischen Kenngrößen für PCB 7 (ERSA) in den Spalten für den Mittelwert, die Standardabweichung und den Median beziehen sich auf die berechneten Kenngrößen aus den vier Tagesmischprobenanalysen.



Tabelle 113: Abschätzung der Mindestprobenanzahl auf Basis der vorhandenen Daten zur heizwertreichen Fraktion aus Restmüll – Schwermetalle und Arsen, Basis 400 t.

Gruppe	Stat. Sicherheit (P) %	Geforderte Präzision %	Probenanzahl (Mischproben)		Probenanzahl (Einzelproben)	
			von n (10)	bis n (10)	von n (1)	bis n (1)
Arsen, Antimon, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Nickel, Quecksilber	90 %	10 %	30	400	60	2.000
	90 %	20 %	7	100	10	400
	90 %	30 %	3	40	7	200
	90 %	40 %	2	20	4	100
	80 %	10 %	20	200	40	1.000
	80 %	20 %	4	60	9	200
	80 %	30 %	2	30	4	100
	80 %	40 %	1	10	2	60

Bei der getrennten Analyse von 50 Proben (Einzel- bzw. Mischproben) werden bei den meisten Parametern 30–40 % Präzision bei 90 % statist. Sicherheit erreicht (heterogenes Material). Es ist zu beachten, dass es sich bei der Berechnung der Probenanzahl in Abhängigkeit von der geforderten Präzision und statistischen Sicherheit um einen iterativen Prozess handelt.

Durch die Mischprobenbildung wird zwar der Variabilität des Materials Rechnung getragen, eine Verringerung der Heterogenität im Vergleich zur Analyse einer Einzelprobe ist bei gegenständlich charakterisiertem Material jedoch nicht möglich. Daher wäre für die Abschätzung der Probenanzahl für heterogenes Material die Spalte für die Probenanzahl (Einzelproben n(1)) zu wählen.

In den Graphiken werden die Konfidenzintervalle betreffend die relative Standardabweichung der 17 unabhängigen Einzelproben durch Rechtecke dargestellt. Die Schnittpunkte der vertikalen Randlinien der Rechtecke mit den Funktionen für 10 %, 20 % und 30 % Präzision ergeben die Bereiche der erforderlichen Probenanzahl in Abhängigkeit von der geforderten statistischen Aussagesicherheit (80 % bzw. 90 %).

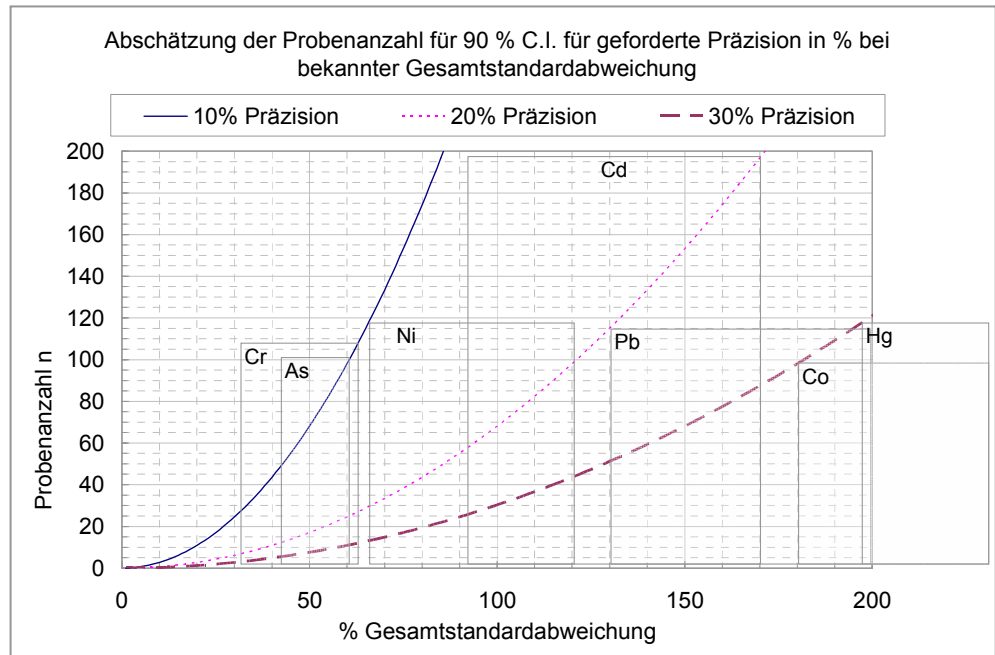


Abbildung 99: Abschätzung der Probenanzahl in Abhängigkeit von der geforderten Präzision für 90 % statist. Sicherheit bei bekannter Gesamtstandardabweichung.

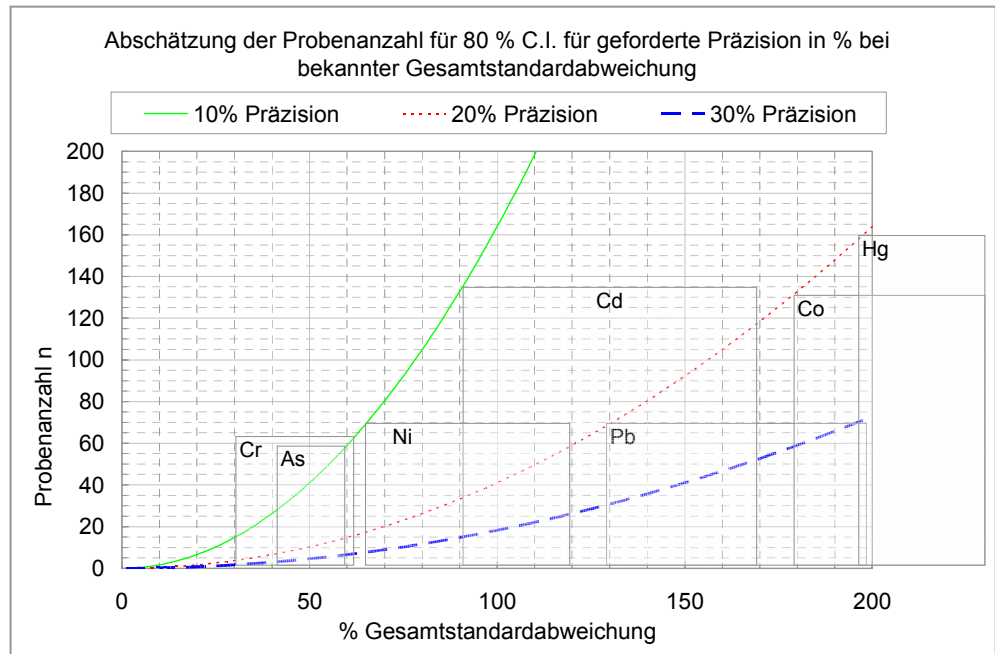


Abbildung 100: Abschätzung der Probenanzahl in Abhängigkeit von der geforderten Präzision für 80 % statist. Sicherheit bei bekannter Gesamtstandardabweichung.

8.8 Abschätzung der erforderlichen Probenmenge

Da Messergebnisse von heizwertreichen Fraktionen in Abhängigkeit von ihrer Qualität stets mit Schwankungen behaftet sind, sind die Mindestprobenmengen für die Einzel- bzw. Mischproben zu optimieren, damit der Fundamentalfehler der Probenahme möglichst minimiert wird. Die erforderliche Mindestprobenmenge in Abhängigkeit vom vorgegebenen Variationskoeffizienten (Fundamentalfehler) kann grundsätzlich nach Gleichung 1 (siehe Seite 32) ermittelt werden.

Optimieren der Probenmengen

Hohe Bedeutung kommt bei der Anwendung der Gleichung der Abschätzung des p-Faktors zu, der eine wesentliche Auswirkung auf die Höhe der berechneten Mindestprobenmenge hat.

Falls, wie beim gegenständlich untersuchten heterogenen Material die wesentlichen Frachten der Schadstoffträger in nur einem geringen Prozentsatz der Probe vorkommen (hier rd. 2–3 %), sind besondere Vorkehrungen für eine geeignete Aufbereitung zu treffen⁵⁰.

Der Fokus bei der Herstellung von qualitätsgesicherten Ersatzbrennstoffen muss also nicht nur aus Umweltsicht, sondern auch im Sinne der Ermöglichung einer praxistauglichen Aufarbeitung der Proben bei der (möglichst vollständigen) Entfrachtung von Schadstoffträgern liegen.

Nach Vorliegen dieser Voraussetzung kann Gleichung 1 (Inputgrößen hier: $p = 0,1$; $f = 0,05–0,06$; $g = 0,25$; $\delta = 1,1 \text{ g/cm}^3$) zielführend zur Berechnung der Mindestprobenmenge herangezogen werden (Berechnungsbeispiel für 10–25 cm nominelles Größtkorn, 100 kg/m^3 Schüttdichte siehe nachfolgende Tabelle).

Tabelle 114: Mindestprobenmenge in Abhängigkeit vom nominellen Größtkorn.

nominelles Größtkorn	Schüttdichte	Mindestprobenmenge	
in cm	kg/m ³	kg	l
25	100	120	1.200
20	100	60	600
15	100	25	250
10	100	7,5	75

Gleichung 1 sollte zur Ermittlung der Mindestprobenmengen auch für die weiteren Stufen der Probenvorbereitung herangezogen werden, da jede Teilprobenentnahme als neuerliche Probenahme zu sehen ist⁵¹.

⁵⁰ Die geringen Anteile an Schadstoffträgern, die wesentliche Frachten an Blei, Cadmium, Chlor, Quecksilber, Zink, Nickel usw. verursachen (Kabel, Leiterplatten, PVC-Teilen, Verbundmaterialien, elektronische Bauteile, ...) sind für die Ableitung des p-Faktors zunächst abzuschätzen. Im Zuge der Aufarbeitung sind diese Anteile möglichst quantitativ von der restlichen Fraktion auszusortieren und getrennt zu bewerten (vgl. BUNGE 2003).

⁵¹ Mittlerweile wurde die im Rahmen des CEN/TC 292 veröffentlichte Gleichung zur Bestimmung der Mindestprobenmenge unter Berücksichtigung eines Formfaktors für von der Kugelform wesentlich abweichende Körper (z. B. flächige Partikel) in der Norm ÖNORM CEN/TS 15442 „Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Probenahme“ veröffentlicht. Für stark abweichende Materialeigenschaften (z. B. bei heterogenen Materialien mit geringem Anteil an Schadstoffträgern) müssen Anpassungen des p-Faktors vorgenommen werden (Verringerung von $p = 0,1$ führt zu höheren Mindestprobenmengen).



Falls die berechneten Probenmengen nicht in der Praxis umgesetzt werden können, kann mittels umgeformter Gleichung der Effekt der geänderten aktuellen Probenmenge abgeschätzt werden.

Die Problematik der heterogenen Verteilung der Schadstoffträger in der Probe stellt das Hauptproblem bei der Charakterisierung von heizwertreichen Fraktionen aus Restmüll dar. Bei ausgewählten Abfallströmen für die Herstellung eines qualitätsgesicherten Ersatzbrennstoffes sind wesentlich geringere Schwankungen zu erwarten (vgl. Validierungsstudie im Rahmen des Projektes QUOVADIS (2005), Ersatzbrennstoff (< 1 mm) aus ausgewählten Abfallströmen für die Zementindustrie (siehe Kapitel 8.2.1).

8.9 Zusammenfassung im Hinblick auf eine zukünftige Regelung von Ersatzbrennstoffen

Schwankungen bei heterogenen Materialien

Wie die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zeigen, ist die Aufbereitung und Analytik von aufbereiteten heizwertreichen Fraktionen aus Restmüll insbesondere für Schwermetalle mit sehr hohen Schwankungen verbunden. Diese resultieren einerseits aus der heterogenen Verteilung der Schadstoffe im Material und aus den unterschiedlichen Zerkleinerungseigenschaften des stofflichen Gemisches (Papier, Kunststoffe, Metalle, Holz, ...).

Aufarbeitung und Analytik

Der Aufarbeitung vor Ort und im Labor kommt daher hohe Bedeutung zu – eine nach stofflichen Fraktionen getrennte Aufarbeitung wäre erstrebenswert, kann jedoch durch die vorgegebenen finanziellen Rahmenbedingungen in der Praxis nicht routinemäßig durchgeführt werden. Weiters wären bei heterogen zusammengesetzten Materialien mit einer Analysenfeinheit von < 1 mm bei der Durchführung von Aufschlüssen deutlich höhere Einwaagen (z. B. einige g bis einige 10 g) erstrebenswert. Alternativ dazu sind aufbereitete Analysenproben auf eine Analysenfeinheit von rd. 200–500 µm von Vorteil – die Zerkleinerung kann jedoch aufgrund der zu vermeidenden Temperaturerhöhung im Zuge der Vermahlung (z. B. Rotorschnellmühle) nur unter sehr geringem Durchsatz erfolgen (hoher Zeitbedarf). Durch die im Rahmen der Studie für ausgewählte Schwermetalle durchgeführte weitere Aufbereitung der Fraktion < 1 mm mittels Rotorschnellmühle auf eine Analysenfeinheit unter 500 µm⁵² konnten größtenteils geringere Wiederholstandardabweichungen für die unabhängigen Aufschlüsse erzielt werden.

Bilanzierung von Kosten und Aufwand

Kompromisse zwischen Kosten und Aufwand bei der Probenahme, Probenvorbereitung und Analytik führen zu Ergebnissen, die je nach Materialzusammensetzung mit hohen Unsicherheiten behaftet sein können.

⁵²Verwendeter Siebsatz 500 µm: Aufgrund der Zerkleinerungscharakteristik der Rotorschnellmühle ist von einem Mahlgut mit erzielter Analysenfeinheit unter 250 µm auszugehen.

Bei der Bewertung von heterogenen Materialien sollte daher generell nicht zu hohe Bedeutung auf Einzelwerte gelegt werden. Aussagen über typische Zusammensetzung und Bandbreiten sollten auf Basis eines größeren Datenkollektives beruhen, das über einen größeren Zeitraum erfasst wird. Dadurch können auch gegebenenfalls vorhandene saisonale Variabilitäten des produzierten⁵³ Materials in die Bewertung einfließen.

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass bei qualitätsgesicherten Ersatzbrennstoffen aus ausgewählten Abfallfraktionen (z. B. gelbe Tonne) geringere Schwankungen als beim gegenständlich analysierten heterogenen Material aus Restmüll (Restmüll-Splitting ohne nachfolgende Sortierung, „Worst Case“) zu erwarten sein sollten. Die Schwankungen der Merkmale und Schadstoffgehalte sind abhängig vom Input und vom Aufwand der Aufbereitung.

Es bleibt abzuwarten, inwiefern mit mechanischen Verfahrenskombinationen eine Herstellung einer definierten Qualität von möglichst schadstoffarmen Fraktionen des Restmülls möglich wird. Ohne Vorselektierung von möglichst schadstoffarmen Fraktionen des Restmülls sind der Erzielung einer definierten Qualität von mechanisch aufbereiteten Fraktionen aus Restmüll vermutlich Grenzen gesetzt. Angestrebt werden sollte eine möglichst quantitative Entfernung von schadstoffreichen Fraktionen wie z. B. Kabelleitungen, sperrigen Metallteilen, elektronischen Bauteilen, Gummi, Leiterplatten, Schuhen, Batterien, schadstoffreiche Kunststoffe (PVC, Kunststoffe aus dem Nicht-Verpackungsbereich,...)⁵⁴.

Mittlerweile liegen die im Rahmen der Arbeitsgruppe des CEN/TC 343 Solid Recovered Fuels erarbeiteten Regelungen betreffend feste Sekundärbrennstoffe vor, z. B.:

- Terminologie, Definitionen und Beschreibung (Vornorm ÖNORM CEN/TS 15357).
- Qualitätsmanagementsysteme – Besondere Anforderungen für die Anwendung bei der Herstellung von festen Sekundärbrennstoffen (Vornorm ÖNORM CEN/TS 15358).
- Spezifikationen und Klassen (Vornorm ÖNORM CEN/TS 15359).
- Verfahren zur Probenahme (Entwurf Vornorm ÖNORM CEN/TS 15442).
- Verfahren zur Herstellung von Laboratoriumsproben (Entwurf Vornorm ÖNORM CEN/TS 15443).
- Verfahren zur Herstellung einer Prüfprobe aus einer Laborprobe (Entwurf Vornorm ÖNORM CEN/TS 15413).

**Regelungen der
Arbeitsgruppe
CEN/TC 343**

Nachfolgend werden Rahmenbedingungen bei der Bewertung von Ersatzbrennstoffen unter Einbeziehung der zuvor angeführten Regelungen zusammengefasst sowie Vorschläge für die Auswahl von statistischen Kenngrößen zur Bewertung von aufbereiteten heizwertreichen Fraktionen verschiedener Qualitäten erläutert.

⁵³Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass sich die vorliegende Studie im Wesentlichen mit der Erhebung des Schadstoffspektrums von heizwertreichen Fraktionen befasst – die Beurteilung der Eigenschaften eines Ersatzbrennstoffes ist abhängig vom geplanten Einsatzgebiet (Verfahrenstechnologie) und sollte mechanische und reaktionstechnische Eigenschaften des Brennstoffs miteinfassen.

⁵⁴Für Arbeiten betreffend „Schwermetalle in Haushaltsabfällen und Einfluss auf den „Ersatzbrennstoff“ sei auf ROTTER & BILITEWSKI (2003) verwiesen. Siehe auch Beiträge zur „Herstellung und Verwertung eines Ersatzbrennstoffes aus Restabfall“ von WAGNER et al. (1999) und „Herstellung und Einsatz von Ersatzbrennstoffen – Möglichkeiten zur Optimierung der gesamten Verfahrenskette“ von BECKMANN et al. (2002).



Dreistufiges System zur Charakterisierung eines qualitätsgesicherten Ersatzbrennstoffes

Die Produktion eines Ersatzbrennstoffes sollte generell unter einem Qualitätsmanagementsystem erfolgen (vgl. besondere Anforderungen für die Anwendung bei der Herstellung von festen Sekundärbrennstoffen gemäß Vornorm ÖNORM CEN/TS 15358).

Grundsätzlich sollte die Charakterisierung eines qualitätsgesicherten Ersatzbrennstoffes (Aufbereiter oder Kunde) nach einem dreistufigen System durchgeführt werden:

- Grundlegende Charakterisierung: Umfassende Untersuchungen und Erhebung der statistischen Kenngrößen – Bandbreite und Variabilität – in der Anfangsphase und erneut bei Änderungen der Produktionsbedingungen (z. B. wesentliche Änderungen beim Input).
- Übereinstimmungsuntersuchung folgend auf die grundlegende Charakterisierung: Die Untersuchungshäufigkeit sollte sich an den Ergebnissen aus der grundlegenden Charakterisierung orientieren.
- Laufende Kontrolle (Kunde).

Festlegung von Teilmengen und Auswahl von geeigneten statistischen Kenngrößen unter Berücksichtigung der erarbeiteten Regelungen des CEN/TC 343

- Festlegung von Teilmengen für die Probenahme (Partie, Sub-population)

Gemäß Vornorm ÖNORM CEN/TS 15442 (Entwurf) darf die Höchstmasse einer Partie oder Teilpartie für Probenahmezwecke max. 1.500 t umfassen – die Materialmenge über 1.500 t muss für Probenahmezwecke als eine neue Partie oder Teilpartie angesehen werden. Mindestens 24 Einzelproben sind aus der Teilmenge zu ziehen und können zu einer Probe vereinigt werden.

- Spezifikationen und Klassen

Nach den Konformitätsregeln der Vornorm ÖNORM CEN/TS 15359 sollten für einen Zeitraum von einem Jahr, in dem ein Qualitätsmanagementsystem gilt, in jeder Partie die Gehalte an Heizwert, Chlor und Quecksilber bestimmt werden. Der Partieuumfang für die Klassifizierung muss ein Zehntel einer Jahresproduktionsmenge⁵⁵ umfassen. Wesentliche Änderungen (in Verbindung mit geänderter Klasseneinteilung) unterbrechen die Produktionspartie.

Mindestanalyseumfang: Je Partie auf der Grundlage derselben Mischprobe mind. je eine Messung von Chlor und Heizwert und mindestens drei Messungen für Quecksilber.

Auch in der Vornorm werden die Verteilungen der Daten berücksichtigt: Während für die normalverteilten Parameter Chlor und Heizwert der Mittelwert über die letzten zehn validierten Messungen oder mindestens zehn validierten Messungen pro Jahr – entnommen nach dem Zufallsprinzip – für den Vergleich mit der Klasseneinteilung berechnet wird, erfolgt die Bewertung der asymmetrisch verteilten Quecksilberdaten über die statistischen Kenngrößen Median und 80 Perzentil (Anzahl der validierten Messungen⁵⁶ analog Chlor und Heizwert). Der höhere der beiden statistischen Kenngrößen legt die Klasse fest.

⁵⁵Vornorm ÖNORM CEN/TS 15359: Der Partieuumfang für die Klassifizierung muss ein Zehntel eines gleitenden Produktionszeitraums von 12 Monaten des zu klassifizierenden Brennstoffes betragen.

⁵⁶Bei Quecksilber werden drei Messungen pro Partie zu einem Mittelwert zusammengefasst.

Wie im Rahmen dieser Studie erhoben, muss man insbesondere bei Schwermetallanalysen mit höheren Schwankungen rechnen – daher ist, wie in der Vornorm ÖNORM CEN/TS 15359 empfohlen, eine konservative Klassifizierung bei Vorliegen von weniger als 40 Daten anzustreben. Das heißt, die auf Basis der validierten Messungen ermittelten statistischen Kenngrößen Median und 80 Perzentil für Metalle sollten mit 50 % der klassenbezogenen Grenzwerte verglichen werden.

Empfehlungen für die Regelung der Probenahme und Aufbereitung für die Richtlinie für Ersatzbrennstoffe

Unter Berücksichtigung der seitens CEN/TC 343 erarbeiteten Regelungen und unter Bedachtnahme auf die österreichischen Arbeiten zur Probenahme von Abfällen werden nachfolgende Empfehlungen im Hinblick auf die Regelung der Probenahme und Aufbereitung für die Richtlinie für Ersatzbrennstoffe gegeben:

Grundlegende Charakterisierung

Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass es sich bei qualitätsgesichert hergestellten Ersatzbrennstoffen um einen Abfall- bzw. Materialstrom mit relativ gleich bleibenden Eigenschaften (materialspezifische Schwankungen innerhalb typischer Bandbreiten) handelt.

Als Gesamtmenge für die Charakterisierung des Ersatzbrennstoffes wird eine Jahresproduktionsmenge an Ersatzbrennstoff festgelegt.

Probenahmeplanung

Grundsätzlich ist ein Probenahmeplan gemäß ÖNORM CEN/TS 15442 zu erarbeiten⁵⁷. Die Vorgaben betreffend Mindestprobenmengen sind einzuhalten – falls Anteile von Schadstoffträgern mit relevanten Frachten vorhanden sind, ist zu prüfen, inwiefern größere Probenmengen und Separatbestimmung der Metalle erforderlich sind. Da eine gemeinsame Zerkleinerung sämtlicher stofflicher Fraktionen inkl. Metallen nicht möglich ist und eine separate Bewertung der Metallanteile durch selektives anteiliges Zerkleinern sowie Durchführen von Schmelz- und Löseversuchen in der täglichen Praxis nicht eingefordert werden kann, ist für den Routinebetrieb jedenfalls eine Dokumentation der aussortierten Fraktionen nach Art und Menge (Volumen- oder Massenbezug) zu fordern.

Die Proben sind möglichst gleichmäßig auf die Gesamtmenge der Jahresproduktion zu verteilen – die zulässige maximale Beurteilungsmenge sollte max. ein Zehntel der Jahresproduktionsmenge umfassen, die kleinste Beurteilungsmenge umfasst die Menge einer durchschnittlichen Tagesproduktion.

⁵⁷ Bei der Probenahme von Abfällen wird auf ÖN EN 14899 Charakterisierung von Abfällen – Probenahme von Abfallstoffen: Rahmenbedingungen für die Ausarbeitung und Anwendung eines Probenahmeplanes verwiesen.



Beginn der grundlegenden Charakterisierungsuntersuchung (große Anlagen, ab 40.000 t/a)

Zur Erfassung von Bandbreite und Veränderlichkeit der typischen Eigenschaften des Ersatzbrennstoffes sind zu Beginn der grundlegenden Charakterisierung pro Jahreszehntel mind. zehn unabhängige Mischproben (z. B. je mind. zwei Tagemischproben pro Woche) unter Beachtung der Mindestprobenmenge zu ziehen, getrennt aufzubereiten und getrennt der Analyse zuzuführen (zehn Mischproben pro Jahreszehntelproduktion ergeben zehn Analysenproben).

Die statistischen Kenngrößen (abhängig von der Verteilung Median und 80 Perzentil oder Mittelwert) sind auf Basis der (mind.) zehn getrennten Analysen zu bestimmen und bei Vorliegen von höheren Schwankungen zunächst mit 50 % der Grenzwerte zu vergleichen (Sicherheitsspanne).

Vorhandene Daten aus vorhergehenden Untersuchungen können zur Bewertung der Schwankungen und der Verteilung herangezogen werden.

Grundsätzlich ist keine Elimination von Ausreißern vorgesehen (Ausnahme: nachweisliche Fehler bei der Analyse, z. B. falscher Standard, ...).

Bei gegebenenfalls vereinzelt auftretenden höheren Messergebnissen ist im Rahmen der grundlegenden Charakterisierung aufgrund von Wiederholanalysen aus der aufbereiteten Prüfprobe festzustellen, ob es sich um höhere Gehalte aufgrund der heterogenen Zusammensetzung der aufbereiteten Prüfprobe handelt oder ob – bei Vorliegen von nachweislich geringen Wiederholstandardabweichungen – es sich um höher belastete Teilmengen handeln könnte. Zur Erhöhung der Aussage-sicherheit sollte zu Beginn der grundlegenden Charakterisierungsuntersuchung die Aufbereitung und Analyse einer Rückstellprobe (unabhängige Parallelprobe aus derselben Tagesproduktionsmenge) durchgeführt werden.

Bei den weiteren neun Untersuchungen (Teilmenge: je ein Jahreszehntel der Produktionsmenge) wird wie oben angeführt vorgegangen. Bei zuverlässiger Datengrundlage (z. B. mehr als 40 Bestimmungen) können die berechneten statistischen Kenngrößen mit dem Grenzwert verglichen werden, da bereits ausreichende Informationen betreffend des unter Qualitätsmanagement hergestellten Ersatzbrennstoffes vorliegen sollten.

Bei **großen Anlagen (ab 40.000 t/a)** wären in der Anfangsphase der grundlegenden Charakterisierung mind. 100 getrennte Analysen (kleinste Beurteilungsmenge: Tagesmischprobe) durchzuführen und systematisch und nachvollziehbar zu verwalten.

Bei **kleineren Anlagen** sollten zu Beginn der grundlegenden Charakterisierung pro 1.500 t mindestens zehn unabhängige Mischproben (Tagesmischproben) getrennt beprobt, aufbereitet und analysiert werden. Die weiteren Tagesmischproben können zu einer Mischprobe, bestehend aus mind. zehn Tagesmischproben, möglichst gleichmäßig auf weitere 1.500 t verteilt, vereinigt werden. Die Vorgangsweise empfiehlt sich hauptsächlich bei homogeneren Materialien, da durch Mischen zwar der Variabilität Rechnung getragen wird, jedoch die Heterogenität nicht durch Mischen, sondern durch eine ausreichende Probenmenge verringert werden kann. Zu empfehlen wären grundsätzlich zwei Parallelmischproben (d. h. zwei unabhängige Mischproben, getrennte Aufarbeitung und Analyse).

Übereinstimmungsuntersuchung

Die relevanten Schlüsselparameter und die Untersuchungshäufigkeit für die Übereinstimmungsuntersuchung sollten nach den Ergebnissen der grundlegenden Charakterisierung festgelegt werden (z. B. Analyse von jeweils zehn Tagesmischproben pro Jahreszehntel bzw. Analyse von Mischproben pro Jahreszehntel oder 1.500 t – mind. zwei Parallelproben, Rückstellproben aufbewahren).

Für Parameter, deren Gehalte und statistische Datenverteilung weit unterhalb der Grenzwerte angesiedelt sind, kann die Untersuchungshäufigkeit im Rahmen der Übereinstimmungsuntersuchung eingeschränkt werden.

Jedenfalls sind sämtliche Parameter in Grenzwertnähe (statistische Kenngrößen inkl. Schwankungsbreiten) für die Übereinstimmungsuntersuchung auszuwählen. Entscheidungen betreffend Unterscheidung zwischen grenzwertfernen und grenzwertnahen Parametern sind auf Basis einer ausreichenden Anzahl unabhängiger Untersuchungen zu tätigen.

Abfallübernahme, Eingangs- und Qualitätskontrolle beim Kunden

Regelmäßige Untersuchungen der Anlieferungen (Abfälle bzw. Ersatzbrennstoffe) unter Berücksichtigung der Rahmenvorgaben der zu erarbeitenden österreichischen Empfehlungen bezüglich Ersatzbrennstoffe. Falls für einen Ersatzbrennstoff keine grundlegende Charakterisierung gemäß österreichischen oder entsprechenden Regelungen vorliegt, obliegt die Durchführung dem Kunden.

Fremdüberwachung in Abhängigkeit von der Jahresproduktionsmenge an Ersatzbrennstoff (durch eine befugte Fachperson oder Fachanstalt)

- Mindestens zwei Fremdüberwachungen pro Jahr.
- Alle 15.000 t/a mind. eine Fremdüberwachung.
- Max. sechs Fremdüberwachungen pro Jahr.

Fremdüberwachung durch eine befugte Fachperson oder Fachanstalt

- Prüfung der Dokumentation (systematische Datenerfassung der Eigenüberwachung und Fremdüberwachung).
- Prüfung der Probenahmenvorschriften und -dokumentation
- Prüfung Schulung intern.
- Rückstellproben.
- Durchführung eigener Probenahme (z. B. drei Tagesmischproben) und Analyse von Rückstellproben (z. B. sieben Rückstellproben des Aufbereiters) und der gezogenen Proben.

Behördenkontrolle

- Prüfung der Dokumentation (z. B. Anlageninput, statistische Kenngrößen betreffend vorliegender Daten der Eigen- und Fremdüberwachungen für die verschiedenen Stoffströme).
- Kontrolle durch Probenahme und Analytik von z. B. 1–3 Rückstellproben (z. B. Doppelaufarbeitungen, Doppelanalysen).



Probenteilung, Herstellung von Prüfproben und Bestimmungsverfahren

Generell kann gefordert werden, dass die im Zuge von Probenvorbereitungs- und Probenteilungsverfahren möglicherweise aussortierten Anteile (z. B. Metalle o. Ä.) gewichtsmäßig zu erfassen und zu dokumentieren sind.

- Probenteilungsverfahren** In der zukünftigen Regelung von Ersatzbrennstoffen sollte auf verschiedene alternativ anzuwendende Verfahren der Probenteilung, z. B. gemäß Entwurf Vornorm ÖNORM CEN/TS 15443 für feste Sekundärbrennstoffe verwiesen werden. Enthalten sind unter anderem Viertelungsverfahren und Probenreduktion mittels Riffelteiler.
- Herstellung von Prüfproben** Die Herstellung von Prüfproben für feste Sekundärbrennstoffe sollte gemäß Vornorm Entwurf ÖNORM CEN/TS 15413 durchgeführt werden. Besonders zu begrüßen ist, dass diese technische Spezifikation eine Trennung in Fraktionen bei heterogenen Proben als Möglichkeit zulässt – im Prüfbericht sind die für die Trennung in Fraktionen angewendeten Verfahren explizit anzugeben.
- Bestimmungsverfahren** Als Bestimmungsverfahren sollten die Vornormen ÖNORM CEN/TS für feste Sekundärbrennstoffe angewendet werden.
- Wie im Rahmen dieser Studie gezeigt werden konnte, sind für die Heizwertbestimmung bei entsprechender Probenvorbereitung (Rotorschneilmühle, Siebeinsatz 0,5 mm, erzielte Analysenfeinheit < 250 µm) auch geringere Einwaagen geeignet.
- Metalle, Selen und Arsen** Die Aufschlussmethoden für die Bestimmung des Gehaltes an Hauptbestandteilen (Vornorm ÖNORM CEN/TS 15410, Verfahren A) und des Gehaltes an Spurenelementen (Vornorm ÖNORM CEN/TS 15411, Verfahren A) wurden mit den im Abfallbereich vorgeschriebenen Verfahren harmonisiert (EN 13656).
- Zu den Aufschlussmethoden kann folgende Empfehlung abgegeben werden: Mindestens 1 g Aliquote bei < 1 mm aufbereiteten Fraktionen. In Abhängigkeit vom verwendeten Mikrowellenaufschlusssystem sind gegebenenfalls mehrere getrennte Einwaagen für den Mikrowellenaufschluss vorzusehen (z. B. vier getrennte Einwaagen zu je 0,3 g) und nach dem Aufschluss zu einer Analysenprobe zu vereinen – Alternative: rechnerische Mittelwertbildung (ohne Ausreißerelimination) bei getrennter Analyse der Aufschlusslösungen aus einer aufbereiteten Analysenprobe.
- Alternativ könnten die Proben auf eine Analysenfeinheit unter 1 mm (z. B. 250 µm) mit Ultrazentrifugalmühlen aufbereitet werden (Titanrotor und Titansiebe). Die Nachteile liegen unter anderem im erhöhten Zeitbedarf wegen des geringeren Durchsatzes bei der Aufgabe, damit eine zu starke Temperaturerhöhung vermieden werden kann – weiters besteht die Gefahr von selektiven Anreicherungen bzw. Auftreten von Entmischungseffekten.
- Da in der Literatur für Aufbereitungen auf höhere Analysenfeinheit Störeinflüsse durch Korngrößeneffekte sowie Entmischungseffekte beschrieben werden, sollten noch weitere Untersuchungen betreffend Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Rotorschneilmühle, Siebeinsatz 0,5 mm (erzielte Analysenfeinheit < 250 µm, 300 mg Aliquote) und mit Schneidmühle, Siebeinsatz 1 mm (mind. 1 g Aliquote) durchgeführt werden (für heterogenere und homogenere Fraktionen).



Die im Zuge der vorliegenden Studie durchgeführte Untersuchung des Einflusses der weiteren Aufbereitung für die Parameter Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Selen, Thallium, Vanadium, Zink und Zinn ergab (unter Berücksichtigung der Schwankungen) vergleichbare Mittelwerte der auf Basis < 1 mm mittels Schneidmühle und auf < 500 µm (Hauptanteil < 250µm) mittels Rotor-schnellmühle zerkleinerten Prüfproben, verbunden mit geringeren Schwankungen bei Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Selen sowie vergleichbaren Schwankungen bei Kobalt, Mangan, Vanadium und Zinn. Keine wesentliche Verbesserung der Standardabweichung konnte bei Zink erzielt werden.

Generell sollten im Rahmen der qualitätssichernden Maßnahmen zertifizierte Referenzmaterialien zur Erhebung der Aufschluss- und Analysenqualität verwendet werden. Falls keine geeigneten zertifizierten Referenzmaterialien erhältlich sind, können eigene Kontrollproben (z. B. aufbereitete Realproben) eingesetzt werden.

Qualitätssichernde Maßnahmen



9 ANMERKUNGEN ZU DEN STATISTISCHEN KENNGRÖSSEN

Bei entsprechender Wahl der statistischen Kenngrößen können die wesentlichen Informationen über den zugrunde liegenden Datensatz klar dargestellt werden.

Vielfach werden zur Charakterisierung von Datenverteilungen der arithmetische Mittelwert und die Standardabweichung (Quadratwurzel der Varianz) herangezogen. Durch den Mittelwert wird die zentrale Tendenz eines Merkmales (z. B. Chlor, Heizwert) angegeben, durch die Standardabweichung wird die Streuung der Merkmale um den Mittelwert beschrieben. In der Praxis werden bei Auswertungen oft ausreißerverdächtige Einzelwerte, die das Ergebnis verfälschen könnten, nach einer Prüfung und Korrektur möglicher Fehler einem Ausreißertestverfahren unterzogen und gegebenenfalls eliminiert – bei heterogenen Materialien sollte diese Praxis nicht angewendet werden, da vereinzelt höhere, als „Ausreißer“ betrachtete Werte zum Datenkollektiv zählen könnten.

Die Voraussetzungen zur Charakterisierung von Datenverteilungen über Mittelwert und Standardabweichung sind erst bei Vorliegen einer eingipfeligen, weitgehenden Normalverteilung der Daten (symmetrische Verteilung) gegeben.

Die Charakterisierung der Datenverteilungen über den Mittelwert und die Standardabweichung ist daher nicht in allen Fällen sinnvoll und kann bei vereinzelt vorkommenden Extremwerten zu falschen Rückschlüssen betreffend der „typischen“ Eigenschaften eines Materials führen.

In nachfolgenden Punkten werden Definitionen und Erläuterungen zu statistischen Kenngrößen gegeben, die in Abhängigkeit von der vorliegenden Verteilung für die Charakterisierung von Datenverteilungen herangezogen werden können. Prinzipiell können zur Charakterisierung von normalverteilten Daten Mittelwert und Standardabweichung, bei asymmetrisch verteilten Daten oder bei unbekanntem Verteilungen sollten Quantile (wie z. B. Median, 80 Perzentil, 25 Perzentil, 75 Perzentil) zur Auswertung herangezogen werden.

Am Beispiel der Daten für Quecksilber in Proben der heizwertreichen Fraktionen aus Restmüll wird die Auswirkung der Wahl von Median oder Mittelwert zur Ermittlung der „typischen“ Eigenschaften des Materials dargestellt und in Form von Abbildungen und Boxplots veranschaulicht.

9.1 Definitionen und Erläuterungen

Mittelwert Der arithmetische Mittelwert ist nur in eingipfeligen Häufigkeitsverteilungen eine geeignete Kenngröße für den „typischen Wert“. Bereits bei schiefen, eingipfeligen Verteilungen ist eine gewisse Vorsicht angebracht. Der Mittelwert kann in J- und U-förmigen Verteilungen nicht als Repräsentanzwert angesehen werden (GOTTWALD 2000).

Der Mittelwert beinhaltet alle Zahlen rangmäßig gleich und wird dadurch von Ausreißern stark beeinflusst.



Der Median ist derjenige Wert, der die nach ihrer Größe geordnete Wertreihe in zwei gleich große Teile zerlegt. **Median**

Der Hauptvorteil des Medians ist seine Unempfindlichkeit gegenüber Ausreißern (da in einer nach der Größe geordneten Datenreihe Ausreißer eher an den Rändern (zu hoch, zu niedrig) und sicher nicht als häufigste Datenart zu finden sind (GOTTWALD 2000).

Der Quartilsabstand errechnet sich aus der Differenz zwischen dem 25 Perzentil und dem 75 Perzentil der Daten und gibt an, in welchem Bereich die mittleren 50 % der Merkmale (hier: Messwerte) streuen. **Quartilsabstand**

Als Streuungsmaß für den Median kann der halbe Quartilsabstand (Semiquartilsabstand) verwendet werden.

Die Schiefe ist eine Kenngröße, um die Form einer Verteilung auszudrücken. Bei einer absolut symmetrischen Verteilung sind der Mittelwert und der Median gleich, somit ist die Schiefe $S = 0$ (GOTTWALD 2000). **Schiefe**

Eine positive Schiefe liegt z. B. dann vor, wenn der Hauptanteil der Verteilung auf der linken Seite liegt, wie z. B. bei Vorliegen einer Lognormalverteilung.

- Bei Vorliegen von wenigen Messwerten, einer asymmetrischen Verteilung und bei Verdacht auf Ausreißer eignet sich der Median als Repräsentanzwert.
- **Bei fast symmetrischen, eingipfeligen Verteilungen sind Mittelwert, Median und Modalwert ungefähr gleich (z. B. bei Vorliegen einer Normalverteilung).**

9.2 Auswahl der geeigneten statistischen Kenngrößen zur Beschreibung von heterogenen Materialien und asymmetrisch verteilten Daten

Die Hypothese auf Vorliegen einer Normalverteilung wurde für die Proben der heizwertreichen Fraktion aus Restmüll mittels Kolmogoroff-Smirnov-Anpassungstest geprüft, der bei „kleinen“ Probenumfängen Vorteile gegenüber Chi-Quadrat-Tests aufweist (HARTUNG et al. 1989). **Test auf Normalverteilung**

Wie in Kapitel 6 für heizwertreiche Fraktionen aus Restmüll dargestellt, sind insbesondere bei Schwermetallen (z. B. Blei, Cadmium, Quecksilber, Kupfer) signifikante Abweichungen von der symmetrischen Normalverteilung gegeben und es liegen asymmetrische Verteilungen vor (siehe auch Histogramme in Kapitel 12.8). **Asymmetrische Verteilung**

Ein Vergleich der statistischen Kenngrößen Mittelwert und Median der Auswertungen zeigt erwartungsgemäß, dass bei symmetrischen Datenverteilungen wie z. B. bei den Datensätzen zum unteren Heizwert und Chlor die Ergebnisse für Mittelwerte und Mediane gut vergleichbar sind – wogegen bei den asymmetrisch verteilten Daten – insbesondere bei den Schwermetallen Blei, Cadmium, Quecksilber und Kupfer – deutliche Unterschiede zwischen den beiden Kenngrößen auftreten. **Vergleich Median und Mittelwert**



Partikuläre Effekte Für erhöhte Gehalte können bei heterogenen Materialien wie heizwertreichen Fraktionen aus Restmüll vorwiegend, aber nicht ausschließlich partikuläre Effekte verantwortlich sein:

Vereinzelt vorkommende Metallpartikel in der aufzuschließenden Analysenprobe (üblich sind rd. 200 mg bis einige g Probe) verfälschen das Analysenergebnis (systematischer Fehler), das auf eine größere Abfallmenge umgelegt wird (hier pro Einzelprobe Bezug rd. 2 m³). Hätte man eine deutlich höhere Analysenmenge einsetzen können (z. B. mehrere 100 g), wäre ein niedrigeres Ergebnis zu erwarten gewesen, da der einzelne auftretende Metallpartikel nicht wesentlich zur Erhöhung des Analysenergebnisses auf Basis der aufgeschlossenen Probe beiträgt. Erkennbar ist das Auftreten von partikulären Effekten durch ausgeprägt hohe Streuungen bei Wiederholanalysen aus der aufbereiteten Festprobe.

Im Gegensatz dazu können die hohen Messergebnisse durch unabhängige Mehrfachbestimmungen bestätigt werden – so kann davon ausgegangen werden, dass die Charge tatsächlich höhere Gehalte aufweist. Mit Erhöhung der unabhängigen Datenanzahl steigt die Aussagekraft der Ergebnisse – der Bilanzierung zwischen Kosten und Aufwand muss daher im Untersuchungsprogramm Rechnung getragen werden.

Durch die Wahl der statistischen Kenngröße Median kann die „mittlere“ oder „typische“ Zusammensetzung des Abfalls auf Basis des gesamten Datensets berechnet werden. Damit zusätzlich Aussagen über die Streuung und höhere Gehalte möglich sind, ist zusätzlich zum Median der 80 Perzentilwert anzugeben. Bei normalverteilten Datensätzen können Mittelwert und Standardabweichung zur Charakterisierung der abfalltypischen Eigenschaften herangezogen werden.

9.3 Diskussion der statistischen Kenngrößen Median und 80 Perzentil versus Mittelwert am Beispiel Quecksilber

Durch beide statistischen Kenngrößen (Median und 80 Perzentil) können ab ca. zehn unabhängigen Daten (Kompromiss zwischen erforderlicher Qualität und Kosten) die „mittlere“ Zusammensetzung und der zu erwartende Bereich angegeben werden⁵⁸.

Nachfolgende Abbildung zeigt die Verteilung der Quecksilbergehalte in 17 unabhängigen Einzelproben. Zwei Proben zeigen deutlich erhöhte Quecksilbergehalte (7 mg/kg Hg Probe 11 und 1,8 mg/kg Hg Probe 10).

⁵⁸Durch Zufallszahlenexperimente, bei denen aus einem vorhandenen Quecksilberdatenset mit 158 Werten in je 200 Versuchen zehn Messwerte, dann 20 Messwerte, ... zur Ermittlung des Medians herangezogen wurden, konnte gezeigt werden, dass zwar ein wesentlich höherer Vertrauensbereich für einen Median, der nur auf Basis von zehn Proben statt auf Basis von > 40 Proben ermittelt wurde, erhalten wird (für n = 10, Median von 0,3 mg/kg TM 95 % Vertrauensintervall z. B. 0,1–1,0 mg/kg TM), der ermittelte Median jedoch über sämtliche Serien relativ konstant bleibt [vgl. CEN/TC 343 N96 2004-11-08]. In Abhängigkeit von den vorliegenden Daten sollte dies bei einem Vergleich mit den jeweiligen Grenzwerten berücksichtigt werden (z. B. Vergleich mit 50 % des Grenzwertes).

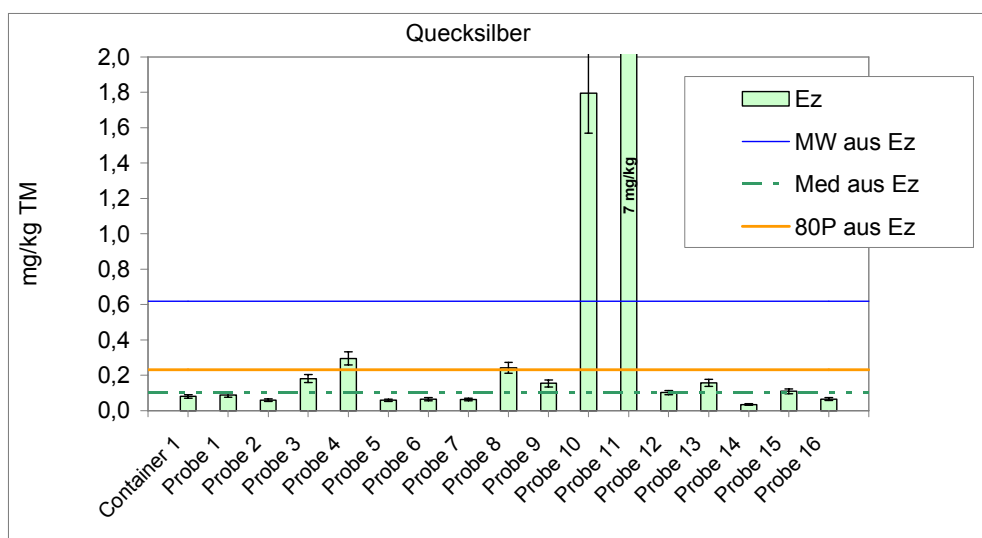


Abbildung 101: Charakterisierung der heizwertreichen Fraktion auf Basis von 17 unabhängigen Einzelproben – Quecksilber in mg/kg TM [Mittelwert 0,62 mg/kg; Median 0,10 mg/kg; 80 Perzentil 0,23 mg/kg; 25 Perzentil 0,06 mg/kg; 75 Perzentil 0,18 mg/kg].

Charakterisierung des Quecksilbergehaltes in der heizwertreichen Fraktion aus Restmüll (am Beispiel Quecksilber, asymmetrische Verteilung):

Median +/- Semiquartilsabstand, 80 Perzentil: 0,10 +/- 0,06 mg/kg; 0,23 mg/kg.

Anmerkung: Die Heranziehung der statistischen Kenngrößen Mittelwert +/- Standardabweichung lieferte folgendes Ergebnis: 0,62 +/- 1,69 mg/kg.

Median und Mittelwert sind nicht vergleichbar. Bei Betrachtung von obiger Abbildung kann leicht abgeleitet werden, dass der Mittelwert (oberste Linie) ungeeignet ist, die „typische“ Qualität des Quecksilbergehaltes in der heizwertreichen Fraktion aus Restmüll zu beschreiben – die geeigneten statistischen Kenngrößen sind Median und 80 Perzentil.

Die Ursache liegt im Vorkommen vereinzelter, deutlich erhöhter Schwermetallkonzentrationen, die zu gleichem Gewicht in die Mittelwertberechnung einfließen und daher einen deutlich erhöhten „Mittelwert“ ergeben – der Median wird von den vereinzelt erhöhten Schwermetallkonzentrationen kaum beeinflusst. Nachfolgend wird die Verteilung der Quecksilbergehalte in den 17 Proben der heizwertreichen Fraktion aus Restmüll in Form von Boxplots dargestellt (Symbol für Extremwerte „*“, durchgezogene Linie in der Box für den Median).



Quecksilber

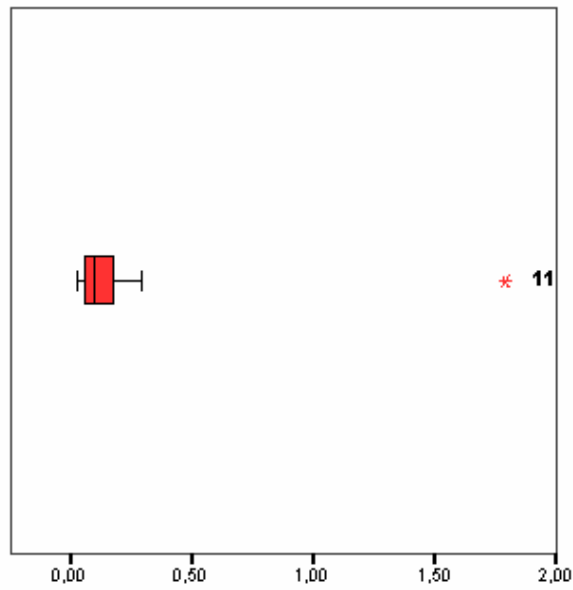


Abbildung 102: Boxplot von Quecksilber – alle Messergebnisse in mg/kg TM (n = 17)
[Mittelwert: 0,62 mg/kg TM; Median: 0,10 mg/kg TM].

Quecksilber

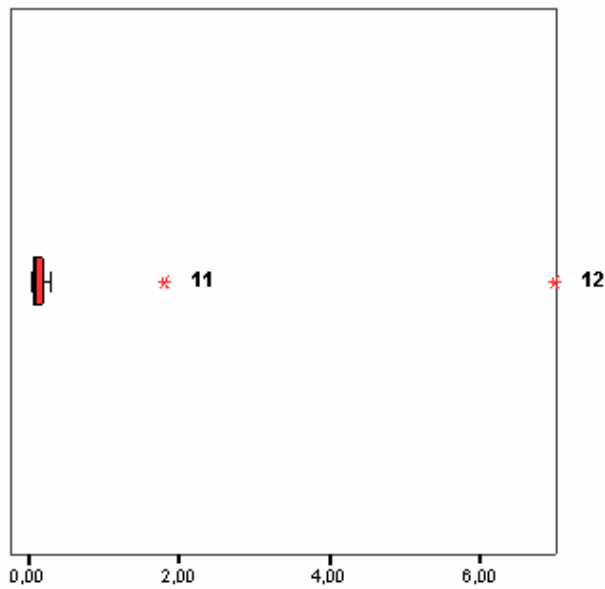


Abbildung 103: Boxplot der Quecksilberergebnisse ohne höchsten Wert⁵⁹ in mg/kg TM
(n = 16) [Mittelwert: 0,22 mg/kg TM; Median: 0,09 mg/kg TM].

⁵⁹ Grubbs-Test: Der Quecksilberwert von 7 mg/kg TM ist bei 95 % Signifikanz ein Ausreißer.

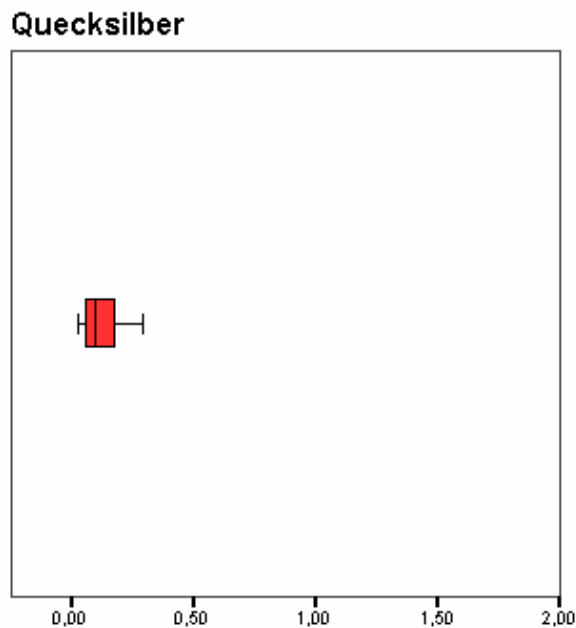


Abbildung 104: Boxplot von Quecksilber ohne "Extremwerte"⁶⁰ in mg/kg TM ($n = 15$)
[ausreißerbereinigter Mittelwert: 0,12 mg/kg TM; Median: 0,09 mg/kg TM].

Es ist besonders hervorzuheben, dass der gesamte Datensatz für die Auswertung herangezogen werden sollte (ohne Elimination von Ausreißern, die nicht ausschließlich auf Fehlmessungen zurückzuführen sind) und die Daten entsprechend systematisch verwaltet werden sollten.

Durch Anwachsen des Wissens im Laufe der Jahre kann stets auf sämtliche Daten zurückgegriffen werden und dadurch eine erhöhte Aussagesicherheit bei der Bestimmung der zugrunde liegenden Verteilung der Daten und Datencharakteristik erzielt werden. Mit zunehmender Anzahl von unabhängigen Untersuchungen steigt die Zuverlässigkeit der Aussage betreffend die gewünschte „abfalltypische“ Zusammensetzung und die üblichen Bandbreiten (z. B. Median, 80 Perzentil, 25 und 75 Perzentil bei asymmetrischen Verteilungen; Mittelwert und Standardabweichung bei symmetrischen Verteilungen).

⁶⁰ Grubbs-Test: Der Quecksilberwert von 1,8 mg/kg TM ist bei 95 % Signifikanz ein Ausreißer.



10 LITERATURVERZEICHNIS

- ANGERER, T.; REIL, E.; SCHÖFNAGL, H. et al. (2003): Verbrennungsversuch mit heizwertreicher Fraktion aus der Splittinganlage der MA 48 in der MVA Spittelau. Wien.
- BECKMANN, M.; KELDENICH, K. & WILCZEK, M. (2002): Herstellung und Einsatz von Ersatzbrennstoffen – Möglichkeiten zur Optimierung der gesamten Verfahrenskette. In: VDI-Berichte Nr. 1708, 2002.
- BECKMANN, M.; HORENI, M.; SCHOLZ, R. et al. (2003): Notwendigkeit der Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K. J. (Hrsg.): Ersatzbrennstoffe 3 – Immissions- und Gewässerschutz, Qualitätssicherung, Logistik und Verwertung, Deponierung der Schwerfraktion. TK-Verlag Thomé-Kozmiensky. S. 213–230.
- BGS – Bundesgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe e.V. (2001): RAL-GZ 724, Gütesicherung Sekundärbrennstoffe. Sankt Augustin.
- BUNGE, R. (2003): Unterlagen zum Seminar Abfallwirtschaft an der TU Wien „Fachgerechte Probenahme von Schüttgütern: Minimal erforderliche Probenmasse für den Praktiker. 30.06.2003, Wien.
- BUWAL – Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (1998): Richtlinie – Entsorgung von Abfällen in Zementwerken (revidierte Positivliste Stand Mai 2003). Bern.
- FLAMME, S. (2005): Tagungsband der Veranstaltung „Vom Entsorger zum Versorger“: Gütesicherung von Sekundärbrennstoffen mit dem RAL-GZ 724. Wien.
- GOTTWALD, W. (2000): Statistik für Anwender. In: GRUBER, U. & KLEIN, W. (2000): Die Praxis der instrumentellen Analytik. Verlag Wiley-VCH, Weinheim.
- GY, P. (1999): Sampling for Analytical Purposes. John Wiley & Sons Ltd. September, England. pp. 18–21.
- HARTUNG, J.; ELPELT, B. & KLÖSENER, K.H. (1989): Statistik. Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik. Verlag R. Oldenbourg. München.
- Inter-Laboratory Test for Validation of CEN/TC 292/WG 3/Draft Standards, Final Report, European Communities, 2000.
- KIRCHNER, A., ANGERER, T. & SCHÖFNAGL, H. (2005): Verbrennungsversuch mit heizwertreicher Fraktion aus der Splittinganlage der MA 48 in der MVA Spittelau. Wien.
- KISSER, M.I.; YUSTE, C., GIOVE, A. (2000): Inter-Laboratory Test for Validation of CEN/TC292/WG3 Draft Standards. Final Report. Contract Number: TR 14410-98. Joint Research Centre, Italy. p. 84, table 31.
- Positivliste für die Verbrennung von Abfällen in Anlagen zur Zementerzeugung. Wien, 2001.
- PROCHASKA, M.; RABER, G. & LORBER, K.E. (2004a): Endbericht zu: Heizwertreiche Abfallfraktionen aus der mechanischen Abfallbehandlung (MA) und der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA). IAE, Leoben.
- PROCHASKA, M.; RABER, G. & LORBER, K.E. (2004b): Vorläufiger Endbericht zu: Herstellung von Ersatzbrennstoffen. Leoben.
- QUOVADIS – Quality Management, Organisation, Validation of Standards, Developments and Inquiries for SRF (2005): Report on the validation of the sampling procedures including recommendations to TC 343 for the eventual revision of the TS before its upgrade to an European standard (EN), WP 4 – Sampling. Date 12/2005. Reference R001-4324470EAD-V01.

- ROTTER, S. & BILITEWSKI, B. (2003): Vortrag im Rahmen der 8. Münsteraner Abfallwirtschaftstage: Schwermetalle in Haushaltsabfällen – Einfluss auf den Ersatzbrennstoff. Jänner 2003, Münster.
- SKUTAN, S. & BRUNNER, P. (2006): Endbericht zu: Stoffbilanzen mechanisch-biologischer Anlagen zur Behandlung von Restmüll (SEMBA). Juli 2006, Wien.
- WAGNER, S.; HEILMANN, A.; ROTTER, S. (1999): Kann man aus Restabfällen einen hochwertigen Ersatzbrennstoff zur dezentralen energetischen Verwertung herstellen? In: SIDAF Freiberg (Hrsg.): Thermische Abfallbehandlung in dezentralen Anlagen. SIDAF-Schriftenreihe 2/99. 2. Fachtagung 27.–28. Mai 1999, Medienzentrum der Technischen Universität Bergakademie Freiberg.

Rechtsnormen

- CEN/TC 343 WG 5 N44 (2004): Solid Biofuels – Determination of minor elements. (Draft). 2004-06-03.
- CEN/TC 343 WG 3 (2005): 6th Draft solid recovered fuels – method for sampling (Entwurf zum FV). Mai, 2005.
- NT ENVIR 004 (1996): Solid waste, particulate materials: Sampling, published by NORDTEST, Finland.
- ÖNORM EN 13656 (2002): Charakterisierung von Abfällen – Aufschluss mittels Mikrowellengerät mit einem Gemisch aus Fluorwasserstoffsäure (HF), Salpetersäure (HNO₃) und Salzsäure (HCl) für die anschließende Bestimmung der Elemente im Abfall, Ausgabe: 2002-12-01.
- CEN/TR 15310-1 (2005): Characterization of waste – Sampling of waste materials – Part 1: Guidance on selection and application of criteria for sampling under various conditions. Oktober, 2005.
- Vornorm ÖNORM CEN/TS 15357 (2006): Feste Sekundärbrennstoffe – Terminologie, Definitionen und Beschreibung. Ausgabe 2006-01-01.
- Vornorm ÖNORM CEN/TS 15358 (2006): Feste Sekundärbrennstoffe – Qualitätsmanagementsysteme – Besondere Anforderungen für die Anwendung bei der Herstellung von festen Sekundärbrennstoffen. Ausgabe 2006-01-01.
- Vornorm ÖNORM CEN/TS 15359 (2006): Feste Sekundärbrennstoffe – Spezifikationen und Klassen. Ausgabe: 2006-07-01.
- Entwurf Vornorm ÖNORM CEN/TS 15400 (2006): Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Brennwertes. Ausgabe: 2006-01-01
- Entwurf Vornorm ÖNORM CEN/TS 15410 (2006): Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Hauptbestandteilen (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti). Ausgabe: 2006-01-01
- Entwurf Vornorm ÖNORM CEN/TS 15411 (2006): Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Spurenelementen (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V und Zn). Ausgabe: 2006-01-01
- Entwurf Vornorm ÖNORM CEN/TS 15413 (2006): Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Herstellung einer Prüfprobe aus einer Laborprobe. Ausgabe 2006-01-01.



Entwurf Vornorm ÖNORM CEN/TS 15414-3 (2006): Feste Sekundärbrennstoffe – Bestimmung des Wassergehaltes unter Verwendung des Verfahrens der Ofentrocknung. Teil 3: Wassergehalt in gewöhnlichen Analysenproben. Ausgabe 2006-01-01.

Entwurf Vornorm ÖNORM CEN/TS 15442 (2006): Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Probenahme. Ausgabe: 2006-03-01.

Entwurf VORNORM ÖNORM CEN/TS 15443 (2006): Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Herstellung von Laboratoriumsproben. Ausgabe: 2006-01-01.



11 ANHANG: REGELUNGEN

Tabelle 115: Tabelle 2 der österreichischen Positivliste: Grenzwerte für bestimmte Abfallarten (Wochen-, Monats- und Jahresmittelwerte)

Element	Spalte 1		Spalte 2		Spalte 3		Spalte 4		Spalte 5
	Papier- und Klärschlamm		Altöle, Lösungsmittel und Altlacke		Kunststoffe u. heizwertreiche Fraktionen		Altholz		Altreifen
	WW	MW	WW	MW	WW	MW	WW	MW	JW ⁶¹
Arsen	-	5	-	20	-	15	-	15	60
Antimon	-	30	-	100	-	20 (800 ⁶²)	-	20	10
Beryllium	-	*)	-	*)	-	*)	-	*)	*)
Blei	1.000	500	1.500	800	1.000	500	1.500	800	800
Cadmium	10	10	40	20	50	27	20	15	10
Chrom	500	500	500	300	500	300	150	70	150
Kobalt	-	60	-	25	-	100	-	Tab. 1	200
Kupfer	-	600	-	500	-	500 ⁶³	-	400	800
Quecksilber	-	Tab. 1	-	Tab. 1	-	200	-	Tab. 1	350
Quecksilber	5	3 (4 ⁶⁴)	4	2	4	2	2	1	Tab. 1
Vanadium	-	3	-	5	-	10	-	Tab. 1	Tab. 1
Vanadium	-	Tab. 1	-	Tab. 1	-	Tab. 1	-	Tab. 1	120
Zink [M.-%]		0,2 %		0,3 %		0,1 %		0,4 %	2 %
Zinn	-	20	-	100	-	70	-	20	Tab. 1
Chlor, gesamt [M.-%]	Tab. 1	Tab. 1	Tab. 1	Tab. 1	2,5 %	2 %	Tab. 1	Tab. 1	Tab. 1
Σ PCB/PCT [ppm]	-	*)	-	100	-	*)	-	-	*)

*) Für diesen Parameter sind derzeit keine Daten verfügbar; eine Festlegung muss im Einzelfall im Genehmigungsverfahren erfolgen.

-) keine Bestimmung erforderlich

⁶¹ Aufgrund der definierten Zusammensetzung ist nur der Jahresmittelwert einzuhalten.

⁶² Gilt nur für SN 57130 PET.

⁶³ Für die SN xxxxx heizwertreiche Fraktion nach entsprechender Qualitätssicherung (auch aus getrennten Sammlungen und mechanischer Aufbereitung von Siedlungsabfällen) gilt dieser Wert als Zielwert. Nach Optimierung der Technologie zur Aufbereitung dieser Abfälle hat eine Festlegung im Einzelfall zu erfolgen.

⁶⁴ Der Hg-Grenzwert von 4 mg/kg gilt nur für die SN 945 (Stabilisierte Schlämme aus mechanisch-biologischer Abwasserreinigung).



12 ANHANG: HEIZWERTREICHE FRAKTION

12.1 Probenahmeplan für heizwertreiche Fraktion

Probenahmeplan	
Projekt	2558 Ersa
Projektleiterin	Monika Denner
Telefon	Tel (...)
Probenahme durch (Probenehmer)	Umweltbundesamt GmbH Wien
Probenahmedatum	Vorproduktion: 15.06.05 Freitag 17.06., Montag 20.06., Dienstag 21.06. 2005
Probenahmeort	Splittinganlage Wien (MA48), Percostraße 2, 1220 Wien
Details	Splittinganlage Wien, Bandabwurf in Abwurfbereich
Kontakt MA 48	MA der MA 48 (Tel...)
Materialbeschreibung	Restmüll der Splittinganlage Wien, heizwertreiche Fraktion 50–250 mm, vorwiegend Kunststoffe, Papier aus Restmüll Detaillierte Beschreibung siehe Ersa
Ziel der Probenahme	Materialcharakterisierung, Tagesvariabilität, Wochenvariabilität zur Bestimmung der erforderlichen Probenanzahl in Abhängigkeit von der Präzision Abfüllen von Proben für die Varianzanalyse
Sicherheitsvorkehrungen	Vor dem Betreten der Halle der Splittinganlage Wien sind Schutzhelme anzulegen. Bei sämtlichen Manipulationen der Proben sind Laborhandschuhe und darüber Arbeitshandschuhe zu tragen. Bei der Umschaltung des Zuführungsbandes auf manuellen Betrieb und bei der Bedienung des Ausschwenkbandes sind stets zwei MA der MA 48 und ein MA des Umweltbundesamtes erforderlich. Während der Beprobung vom Band (freier Fall der heizwertreichen Fraktion in den Auswurfbereich) ist das Betreten des Auswurfbereiches verboten, die Kontrolle erfolgt durch MA des Umweltbundesamtes. Erst nach Signal der auf der Tribüne befindlichen MA des Umweltbundesamtes darf der Auswurfbereich betreten werden. Bei der Bedienung des Doppelwellenzerkleinerers werden sämtliche Proben mittels Kübel aufgegeben. Treten Störungen durch verklemmte Teile der Proben auf, ist der Doppelwellenzerkleinerer außer Betrieb zu nehmen und erst dann sind die Teile aus dem Zerkleinerungsaggregat zu entfernen. Eine Einweisung in die Betriebsweise und Sicherheitsvorkehrungen (Notabschaltung) des Doppelwellenzerkleinerers erfolgt vor Ort durch erfahrenes Personal.
Angaben zur beurteilten Menge (Lot, Lotgröße)	Plan 350 t heizwertreiche Fraktion 50–250 mm (Produktionsmenge = Lot), Sublot = jeweilige Tagesproduktion
Korngröße, Form	50–250 mm, KS-Säcke, KS-Gebinde, flächige Form
Herkunft des Materials	siehe Fahrtenbuchauszug der MA 48
Probenahmestelle	Splittinganlage - Band 810, Abwurfbereich (siehe Anlagenschemata)
Produktionsmenge/Tag bez. auf 50–250 mm Fraktion [t/d]	durchschnittlich 120 t/d Achtung: tatsächliche Produktionsmenge richtet sich nach Zwischenlagerkapazität
Bandlaufgeschwindigkeit bez. auf 50–250 mm Fraktion [t/h]	etwa 30 t/h pro Linie für Versuchsdurchführung optimal, damit Produktion zumindest über 3 Tage erstreckt werden kann

Abbildung 105: Probenahmeplan für heizwertreiche Fraktion, Teil 1.

Probenahmeplan	
Probenahmetechnik	Probenahme vom Band (manueller Betrieb des Zuführungsförderbandes nach Umschalten) in Abwurfbereich über Ausschwenkband (freier Fall in Container), Plane unterhalb Container aufbreiten, gesamtes Probenmaterial in Container überführen.
Variation	Anmerkung: heterogene Zusammensetzung, Partikelform Annäherung flächig, Berechnung der Mindestmengen auf Basis von Kunststoffpartikeldichte (geringer Anteil Metalle und Steine, hoher Anteil Papier, Kunststoff und Textilien). Grundlage ist die Beprobung der heizwertreichen Fraktion, es ist keine Beprobung nach Stoffgruppen vorgesehen.
D95	heizwertreiche Fraktion: 250 mm nach DWZ Zerkleinerung: 30 mm
Form der Partikel (dominierend)	flächige Körper
Schüttdichte [kg/m ³]	rd. 100 kg/m ³
Partikeldichte [g/cm ³]	1,1 g/cm ³
Mindestprobenmenge (Einzelprobe)	1.000 l bei 250 mm
Mindestprobenmenge (Sammelprobe)	1.000 l (Teilproben < 30 mm: Mindestmenge 50 l)
tatsächliche Einzelprobenmenge [l und kg]	Containerprobe 1 m ³ (rd. 100 kg); Bandbeprobung 1 Probe 1 m ³ (95 kg), 15 Proben zu rd. 2 m ³ (~ 159 kg)
tatsächliche Sammelprobenmenge (Tag, Woche, Mischprobe) [l und kg]	Herstellung der Sammelprobe aus vorzerkleinerten Proben < 30 mm (2 Durchgänge DWZ). Gleiche Aliquote von 50 l verwenden, Auswahl mittels Zufallszahlen nach Gewinnung der Teilproben durch fraktioniertes Schaufeln.

Abbildung 106: Probenahmeplan für heizwertreiche Fraktion, Teil 2.

12.2 Erläuterung zur „kleinen Varianzanalyse“

Nachfolgend werden zur Veranschaulichung der „kleinen Varianzanalyse“ Simulationsdaten für Chlor herangezogen. Es ist zu beachten, dass aufgrund der geringen Freiheitsgrade lediglich ein Eindruck im Hinblick auf Varianzkomponenten vermittelt werden kann – für quantitative Aussagen wären zumindest 20 gleich qualifizierte Tagesmischproben auf Ebene 1 anzusetzen.

Die dargestellten Gleichungen sind NT ENVIR 004 (1996)⁶⁵ entnommen. Für die tatsächliche Auswertung im Rahmen des Projektes wurden die einzelnen Messergebnisse auf den jeweiligen Tagesmischprobenmittelwert normiert, um den Effekt zwischen den Tagesmischproben auszuschalten.

Aus Gründen der übersichtlicheren Darstellung werden nachfolgend die Berechnungen ohne vorhergehende Normierung auf den besten Erwartungswert der jeweiligen Tagesmischprobe durchgeführt.

⁶⁵ NT ENVIR 004 (approved 1996-05): Solid waste, particulate materials: sampling.



Tabelle 116: Varianzanalyse von Probenvorbereitung und Analyse, Simulationsdaten für Chlor.

Varianzkomponente	Teilprobe 1A1	Teilprobe 1A1	Teilprobe 1A2	Teilprobe 1B1
V_γ		x		x
V_β		x	x	
V_α	x	x		
Analysenprobe	1A11	1A12	1A21	1B11
TMP Nr.	(1)	(2)	(3)	(4)
1	11.000	11.800	13.000	5.000
2	12.000	13.000	11.000	10.000
3	10.000	12.000	10.000	10.000
4	9.000	11.000	8.000	6.000

$$V_\alpha = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n \alpha_i^2$$

α Differenz zwischen Analysenergebnissen, hier zwischen 1A-11 und 1A-12

n Anzahl der Wiederholanalysenpaare (hier im Beispiel $n = 4$)

Gleichung 11: Berechnung der Varianz der Wiederholanalysen.

$$V_\beta = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n \beta_i^2$$

β Differenz zwischen Analysenergebnissen auf Stufe < 8 mm, hier zwischen 1A-1 und 1A-2

n Anzahl der berechneten Differenzen (hier im Beispiel $n = 4$)

Gleichung 12: Berechnung der Varianz zwischen Ergebnissen nach Probenteilung < 8 mm.

$$V_\gamma = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n \gamma_i^2$$

γ Differenz zwischen Analysenergebnissen, hier zwischen 1A und 1B

n Anzahl der berechneten Differenzen (hier im Beispiel $n = 4$)

Gleichung 13: Berechnung der Varianz zwischen Ergebnissen nach Probenteilung < 30 mm.

Die Berechnung der Varianz der Analyse, der Probenteilung < 8 mm und der Probenteilung < 30 mm werden nachfolgend kurz dargestellt.

$$V_3 = V_\alpha$$

V_3 Analysenvarianz, Varianz auf (hier) 3. Ebene

Gleichung 14: Berechnung der Varianz auf unterster Ebene, Analysenvarianz.

$$V_2 = V_\beta - \frac{3}{4}V_\alpha$$

V_2 Varianz der Probenentteilung, Varianz auf (hier) 2. Ebene

Gleichung 15: Berechnung der Varianz auf Ebene 2, Varianz Probenentteilung < 8 mm.

$$V_1 = V_\gamma - \frac{3}{4}V_\beta - \frac{1}{8}V_\alpha$$

Gleichung 16: Varianz der Probenentteilung < 30 mm, Varianz auf (hier) 1. Ebene.

Die Varianz für Probenvorbereitung und Analyse ($V_{PV,A}$) ergibt sich durch Addition der Varianzen auf den jeweiligen Ebenen ($V_{PV,A} = V_1 + V_2 + V_3$).

Tabelle 117: Berechnung der Mittelwerte der Proben, Simulationsdaten für Chlor.

Mittelwerte	1A11,1A12	1A1,1A2	1A, 1B
TMP Nr.	Mittelwert	Mittelwert	Mittelwert
1	11.400	12.200	8.600
2	12.500	11.750	10.875
3	11.000	10.500	10.250
4	10.000	9.000	7.500

Tabelle 118: Berechnung der Quadratesummen der Abweichungen, Simulationsdaten für Chlor.

Analysenprobe	(1) - (2)	(((1)+(2))/2 - (3))	[(((1)+(2))/2 + (3))/2 - (4)]
TMP Nr.	α	β	γ
1	-800	-1.600	7.200
2	-1.000	1.500	1.750
3	-2.000	1.000	500
4	-2.000	2.000	3.000
Quadratesumme	9640000	9810000	64152500



Tabelle 119: Simulationsdaten für Chloranalysen (n = 12).

Probe Nr.	Ergebnis
1	8.000
2	12.000
3	13.000
4	19.000
5	24.000
6	10.000
7	8.000
8	14.000
9	12.000
10	13.000
11	14.000
12	8.000
SD (Einzelproben)	4.719
Vs (Einzelproben)	22.265.152

Tabelle 120: Berechnung der Varianzen und Standardabweichungen für Probenvorbereitung und Analyse (Simulationsdaten für Chlor).

	Varianzen	SD
Varianz 3. Stufe (Analyse)	1.205.000	1098
Varianz 2. Stufe (Probenteilung <8mm)	322.500	568
Varianz 1. Stufe (Probenteilung <30mm)	6.948.750	2636
Varianz Probenvorbereitung, Analyse	8.476.250	mg/kg TM ^2
SD Probenvorbereitung, Analyse	2.911	mg/kg TM
Vs (Einzelproben)	22.265.152	mg/kg TM ^2
SD (Einzelproben)	4.719	mg/kg TM
Gesamtmittelwert	12917	mg/kg TM
% SD Probenvorbereitung+Analyse	23	%
% SD Einzelproben	37	%
% SD Analyse	8	%
% SD Probenteilung <8mm	4	%
% SD Probenteilung <30mm	20	%



12.3 Probenahmeequipment

Gebinde für Probenahme und Vorbereitung: Rollcontainer für die Probenahme (Inhalt 2 m³, Tragfähigkeit 1.350 kg, Eigengewicht 403 kg); EURO-BigBags (91 x 91 x 110 cm, beschichtetes Polypropylen, Schwerlast 1.000 kg, Eigengewicht: 1,5 kg); 50 l Tonnen mit Metalldeckel und Spannring; 250 l Müllcontainer; 150 l Kunststoffkübel; 50 l Bauschuttsäcke reißfest.

Gebinde



Abbildung 107: Transport des Rollcontainer (2 m³) mittels Gabelstapler.

Doppelwellenzerkleinerer (DWZ, Langsamläufer) für die Vorzerkleinerung der heizwertreichen Fraktion. Im Zuge der Vorzerkleinerung sind zwei Durchgänge mittels DWZ erforderlich. Um Beschädigungen des DWZ zu vermeiden, sind gröbere Metalle (v. a. Stahl) vorab auszusortieren und getrennt zu erfassen.

Vorzerkleinerung mit DWZ



Abbildung 108: Doppelwellenzerkleinerer.



Abbildung 109: Detailansicht Doppelwelle.

Waagen Federwaage (Makrowaage Kapazität 10 kg, Teilung 100 g); Personenwaage (Maximallast: 120 kg, Minimum: 10 kg, Wägeunsicherheit: 1 kg), Containerwaage (Maximallast: 1.000 kg, Mindestgewicht: 10 kg, Wägeunsicherheit: 500 g).

Anmerkung: Bei der Wägung auf der Containerwaage ist die Einweisung des Gabelstaplerfahrers erforderlich, um eine Beschädigung des Sensors (am Boden der Waage) durch seitliche Kraftwirkung zu vermeiden.

Transport Transporte der BigBags und Rollcontainer mittels Gabelstapler. Zur Vermeidung von Windverfrachtungen der heizwertreichen Fraktion wird der Rollcontainer mit Inhalt mit einem Kunststoffnetz abgedeckt.

Kunststoffplanen reißfest, Schaufeln unlackiert (Schaufelbreite 30 cm, Länge 29 cm, Höhe 9 cm), Gartenkrallen und Rechen, unlackiert, für Bearbeitung der heizwertreichen Fraktion auf den Kunststoffplanen (zur Vereinzelung im Zuge der Vorsortierung).

12.4 Personaleinsatz und Zeitaufwand für die Probenvorbereitung und Sortieranalyse

Tabelle 121: Personaleinsatz und Zeitaufwand für die Probenvorbereitung und Sortieranalyse (vor Ort und Laboraufbereitung – Angaben exklusive Rüstzeiten und Stillstände).

Arbeitsschritt/Tätigkeit	Personaufwand	Dauer der Tätigkeit/Arbeitsschritt in Stunden
Sortieranalyse (manuell, 1 BigBag in 12 Fraktionen)	5 MA	2,75
pro 2 m ³ heizwertreiche Fraktion:		
Entladen des Containers auf großflächige Folie, Metallhaltige Bestandteile aus der heizwertreichen Fraktion manuell aussortieren, Zerkleinerung der aussortierten heizwertreichen Fraktion (rd. 2 m ³): 2 Durchgänge Doppelwellenzerkleinerer	5 MA	1,75
Pro 2 m ³ heizwertreiche Fraktion (aussortiert, nach 2 Durchgängen Doppelwellenzerkleinerer): Homogenisierung vor Ort, Probenteilung durch fraktioniertes Schaukeln, Auswahl von 4 Teilproben mittels Zufallszahlen	5 MA	0,5–0,75
50 l < 30 mm-Fraktion mit Schneidmühle auf < 8 mm zerkleinern (Versprödung mit fl. Stickstoff)	1 MA	0,75
Homogenisierung, Wägung und Probenteilung 10 l < 8 mm mit Schneidmühle zerkleinern auf < 2 mm	1 MA	0,5
Homogenisierung, Wägung, 10 l < 2 mm mit Schneidmühle zerkleinern auf < 1 mm (sehr niedriger Durchsatz, zwischenzeitliches Abkühlen der Schneidmühle erforderlich)	1 MA	2
Homogenisierung, Entnahme von 10 g 10 g Probe < 1 mm mit Rotorschnellmühle zerkleinern auf < 0,5 mm (aufgrund Zerkleinerungscharakteristik wird < 250 µm erzielt; sehr niedriger Durchsatz erforderlich (Temperatur))	1 MA	0,25–0,5

12.5 Projektbeteiligte und Abgrenzung der Aufgaben

Umweltbundesamt GmbH, Bereich Umweltanalytik und Chemikalien: Erstellung eines Beprobungskonzeptes mit Varianzkomponentenanalyse, Bereitstellung von ausgebildetem Personal zur Durchführung der Probenahme bei der Restmüll-Splittinganlage Wien, Durchführung der Sortieranalyse, Zerkleinerung der heizwertreichen Fraktionen mittels Doppelwellenzerkleinerers, manuelles Aussortieren von Metallen (NFe, Fe), Aufbereitung und Analysen der Proben heizwertreiche Fraktion sowie Abholung, Aufbereitung der Proben Output fest (Schlacke, Asche) aus dem Verbrennungsversuch, Herstellung der Mischproben und Analyse.



Restmüll-Splittanlage Wien: Produktion der heizwertreichen Restmüllfraktion 50–250 mm während der Probenahmetage, Bereitstellung von Personal für die Organisation der Probenahme vom Bandabwurf, für die Bedienung des Ausschwenkbandes B 815 und die manuelle Bedienung des Zuführungsförderbandes, Bereitstellung eines Gabelstaplers, eines Rollcontainers und der Containerwaage für die Probenahme; Bereitstellung der Container (27 m³) für die Anlieferung von 350 t heizwertreiche Fraktion an die Fernwärme Wien, Anlieferungslogistik.

Fernwärme Wien GmbH: Organisation und Auswertung des Verbrennungsversuches MVA Spittelau, Bereitstellung von Personal zur Durchführung der Probenahme von Schlacke und Asche während des Verbrennungsversuches; Rücknahme der Probenreste nach Abschluss der Arbeiten.

IAE Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Leoben: Bereitstellung des Doppelwellenzerkleinerers (Leihgerät), Durchführung von Brom-Analysen in aufbereiteten Schlacke- und Aschemischproben sowie Brom-Analysen der aufbereiteten heizwertreichen Fraktion.

12.6 Output aus der Restmüll-Splittanlage Wien: Heizwertreiche Fraktion aus Restmüll – en detail

Anmerkung: Die nachfolgende Aufzählung soll lediglich einen Eindruck, die Zusammensetzung der heizwertreichen Fraktion aus Restmüll betreffend, vermitteln – die Reihenfolge ist willkürlich gewählt.

Bestandteile der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm sind Taschen (Metalle ausgeschnitten), Schuhe (Gesundheitspantoffel mit Schnallen, Kinderschuhe, Trainingschuhe, ...), CDs, Disketten, Kassetten, Hüllen von Videokassetten, Windeln, Binden, Filme (Bänder), Videobänder, Röntgenaufnahmen, Textilien (Pullover, Jeans, Trainingsjacken), Handschuhe, Kinderspielzeug aus Kunststoff (Bälle, Barbiepuppen, Comicfiguren, ...), Spielkarten, Telefonbücher, Zeitungen, Hefte, Notizbücher, Fotos, Fotoalben, Ringbuchordner, Kunststoffschmuck (Perlenkette), Teile von Elektronikgeräten mit geringem Metallanteil, massive Holzstücke (Äste, ...), Spanplatten, Teile von Holzkisten, Kunststoffsäcke aller Art dünn (Müllsäcke schwarz, blau,) kleinere Säckchen (Gemüse, Werbesäckchen,...), Organik (Brot, Semmeln, Reste von Organik, Knochen, ...), Steine (wenig – Asphalt, Beton, Ziegelteile, ...). Sonstige Nebenbestandteile in den heizwertreichen Fraktionen sind Aludosen (Bier, Red Bull), Dosen (Weißblech, Aluminium) von Hunde-/Katzenfutter, Aludeckel von Joghurtbechern, metallische Christbaumteile, Kupferdrähte, Kabel, Leiterplatten (rd. sechs kleine Leiterplatten insgesamt während gesamter Probenahmetage), Schi, Schischuhe, Regenschirm, Kabel mit Stecker, Stahlblechteile, Schrauben, metallische Teile von Elektronikgeräten, Tennisschläger, Metallteile von Fotoalben, Metallteile von Ordnern, Töpfe und Pfannen (Stahl), Spindel von Elektroheizer, Motor- teile von Staubsauger, ...

Zur Simulierung eines aufbereiteten Ersatzbrennstoffes aus Restmüll (keine Positivsortierung) wurden die Metallträger- teile (Weißblechdosen, Kabel, Elektronikgerä- teteile, Töpfe, Pfannen, Motor- teile, Zippverschlüsse, Ösen, ...) vor Ort manuell aussortiert, getrennt abgefüllt und im Labor näher beschrieben und bewertet. Durch

den hohen Durchsatz der Restmüll-Splittinganlage Wien sind in der heizwertreichen Fraktion sehr hohe Anteile an Aluminium (insbes. Hohlkörper) vorhanden, die im Zuge der NFe-Abscheidung nicht erfasst werden konnten.

12.7 Beschreibung der aussortierten metallhaltigen Fraktionen

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Nettogewichte (feucht) der aussortierten Anteile der betreffenden Proben. Als Inertstoffe wurden nur geringfügige Mengen von größeren Ziegel-, Beton-, Asphalt- und Fliesenbruchstücken aussortiert.

Durch das Aussortieren der metallhaltigen Fraktionen und Inertstoffe vor Ort wurden einerseits die Schneidwerkzeuge der nachfolgenden Zerkleinerungsgeräte geschont, andererseits können die Gehalte und Bandbreiten an ausgewählten umwelt- und verbrennungsrelevanten Parametern in vorsortierten heizwertreichen Restmüllfraktionen abgeschätzt werden.

Die Analysen der manuell vorsortierten heizwertreichen Fraktionen lassen Rückschlüsse betreffend die „Hintergrundgehalte“, bezogen auf die heizwertreiche Gesamtfraktion zu, da wesentliche Schadstoffträger wie Leiterplatten (PCB), Kupferlitzen, Elektronikgeräte (Ni, Cd, PCB), Aluminiumteile, Zippverschlüsse und Ösen (Ni, Cu, Zn) und Stahlteile (Fe) aussortiert wurden.

Tabelle 122: Heizwertreiche Fraktion – aussortierte Anteile vor der Aufarbeitung mit Doppelwellenzerkleinerer.

Probenahme Datum	Proben Nr. (Bezeichnung)	Aussortierte Inertstoffe (Steine, Glas) [kg]	Aussortierte Metalle [kg]
16.06.2005	Containerprobe 1	0	3,3
17.06.2005	Probe 1	0	2,7
17.06.2005	Probe 2	1,5	3,9
17.06.2005	Probe 3	0,4	5,6
17.06.2005	Probe 4	2,0	4,3
20.06.2005	Probe 5	1,6	2,5
20.06.2005	Probe 6	1,0	3,5
20.06.2005	Probe 7	0	2,1
20.06.2005	Probe 8	0	2,2
20.06.2005	Probe 9	0,3	4,8
21.06.2005	Probe 10	0	1,9
21.06.2005	Probe 11	0,2	3,7
21.06.2005	Probe 12	0,4	3,2
21.06.2005	Probe 13	0	3,3
21.06.2005	Probe 14	0	4,2
21.06.2005	Probe 15	1,9	3,9
21.06.2005	Probe 16	0,7	3,0



Nachfolgend werden die unmittelbar nach der Beprobung aus der heizwertreichen Fraktion 50–250 mm aussortierten metallhaltigen Fraktionen („Schadstoffträger“) beschrieben (Zustand: lufttrocken).

- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Containerprobe 1 – S0506 2298.

Beschreibung: überwiegend NFe (Aluminium), geringer Anteil Weißblech, Stahl.

Detaillierte Beschreibung: 39 Aludosen, 2 Alutuben (Rasiercreme, Uhu); Weißblechdosen (Fisch, Katzenfutter, 2 l Dose, Dosenboden); Verbundmaterial (Alu – Katzenfutter); 2 Hipp-Deckel, 2 Aludeckel (Dosen); Alufolienteile; Kunststoff (sw Blumentopf, Staubzuckeraufsatz); 1 Verteilersteckdose mit Kabel 4 m (ws); Stahlteile; 1 Trennscheibe; 1 Wasserschlauch (Waschmaschine); Verpackungsmaterial (Alu); 1 Kunststoff Handy mit Elektronik (sw); 2 Zippverschlüsse; 1 Druckknopf; Kunststofffassung, 2 Kunststoffbauteile; Druckerpatrone klein; 1 Stein; 2 massive Messingstücke (Bolzen). Ösen

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): $39 \times 17 \text{ g} = 663 \text{ g}$.



Aluminiumanteil: 789 g; Messingteile: 176 g; Fe-Anteil: 438 g; Zippverschlüsse, Ösen: 60 g; Kabel mit Netzstecker mit Kupferlitzen: 449 g; Handy: 160 g; Druckerpatrone: 28 g; Waschmaschinenschlauch: 140 g.

Abbildung 110:
Aussortierte metallhaltige Fraktion zu Containerprobe 1.

- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 1 – S0506 2299.

20 Aludosen, 1 Aluscooterteil (Scooterteile massiv); 1 Filter rund, orange; 4 Leiterplatten; 1 Metallsieb; 3 Zippverschlüsse (je ca. 10 cm); 2 Kabel (1x ws, Länge 50 cm, 1x sw, Länge 20 cm); 1 Batterie; 3 Weißblechdosen, 2 Weißblechdeckel; 2 Metallbrillenbügel. Ösen, 3 Spulen

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): $20 \times 17 \text{ g} = 340 \text{ g}$.



Aluminiumanteil: 1.365 g; Fe-Anteil: 343 g; Zippverschlüsse, Ösen: 11 g; 6 Kabel (incl. angeschl. Leiterplatten, 3 Spulen): 861 g.

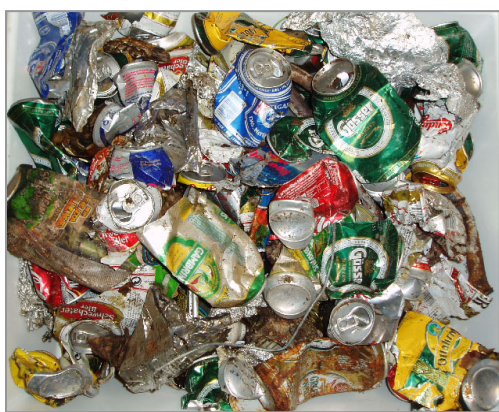
Abbildung 111:
Aussortierte metallhaltige Fraktion zu Probe 1.

- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 2 – S0506 2300.

Beschreibung: überwiegend NFe (Aluminium), geringer Anteil Fe (Stahl, Weißblech).

Detaillierte Beschreibung: 69 Aludosen, 11 Weißblechdosen (7 Fischdosen, 2 Dosen klein, 2 Konservendosen groß), 7 Aludosen (Katzenfutter), 2 Alutuben, 12 Aluminiumdeckel, Alufolienteile, Aluverpackungen; Geringer Anteil an Kunststoffteilen: Deckel (sw), Ball (rt) in Metalldose; Stahlteile (Becher, Stahldraht, 2 Stahlschienen, 2 Stahlteile von Ringbuchmappen, Metallschnallen), 1 Kabel mit Innenteilen (1 m, Kunststoffmantel, Kupferlitzen), 1 Kabelstrang 20 cm (ge, gn), 1 Kabel 1 m (be, gn), jeweils mit Kupferlitzen; Organik (< 8 cm Durchmesser). Platinen, Elektronikteile?

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): $69 \cdot 17 \text{ g} = 1.173 \text{ g}$.



Aluminiumanteil: 1.542 g; Fe-Anteil: 1.159 g; 3 Kabel mit Kupferlitzen: 78 g; Elektronikteile, Platinen: 275 g.

Abbildung 112:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 2.

- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 3 – S0506 2303.

53 Aludosen, 1 Aludeckel, Alufolienteile, 5 Alu-Tablettenverpackungen (leer); 1 Stahlplatte massiv (20 x 10 cm); 1 Handy-Akkugerät; 1 Metallgriff + Gestänge (Malerwalzenteil); 1 Kabel (ws, Länge 20 cm); 1 Glühbirnenfassung; 1 Wecker (Kunststoff, ws); 3 PC-Leiterplatten; 3 Weißblechdosen, 4 Weißblechdeckel; 1 Akku (Bohrmaschine). E-Motor, Messingteile

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): $53 \cdot 17 \text{ g} = 901 \text{ g}$.



Aluminiumanteil: 1.102 g; Fe-Anteil: 1.564 g; Messingteile massiv: 371 g; E-Motor, Platinen: 1.699 g.

Abbildung 113:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 3.



- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 4 – S0506 2305.

Detaillierte Beschreibung: 76 Aludosen, 1 Verpackungsmaterial (Alu-KS), 12 Alu-Schalen; 5 Weißblechdosen, 2 Weißblechdeckel, 2 Weißblechverschlüsse; 1 Radioantenne (20 cm Länge); Alufolienteile; 1 Abschleppseil (rt); 1 Plexiglasscheibe (10 x 8 cm, 5 mm Dicke); 1 Leiterplatte (18 x 5 cm); 2 Netzstecker (gr, ws), 2 Netzstecker + Kabel (bn, 1,5 m Länge), 1 Kabel (40 cm Länge, ws); 1 PC-Kinderspielzeug (Elektro-Kunststoffverbund, gr-ge-gn-ws-rt), Kunststoffspielzeug rt; 1 Metallbrillenrahmen; 1 Stahlquirl (Mixer); 1 Kunststoffkinderspielzeug (KS sw, bn, 7 x 4 cm Länge).

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): $76 \times 17 \text{ g} = 1.292 \text{ g}$.



Aluminiumanteil: 1.353 g; Fe-Anteil: 483 g; Kabel mit Kupferlitzen inkl. Netzstecker: 541 g; Elektronikteile, Platinen: 751 g.

Abbildung 114:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 4.

- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 5 – S0506 2306.

Beschreibung: überwiegend NFe (Aluminium), geringer Anteil Fe (Stahl, Weißblech).

Detaillierte Beschreibung: 50 Aludosen, 1 Rolle Alufolie, 1 Aluminiumstütze 30 cm Länge, 2 Aluminium-Halterungen (je 60 cm), Alufolienteile; 2 Weißblechdosen (Sardinen), 3 Weißblechdosen (Katzenfutter); 5 Kabel mit Cu-Litzen (1x 2 m ws (innen: rt-sw-bl); 1 x 30 cm sw; 1x 3 m gn; 1x 2 m bl; 1x 1 m sw); 1 Schlauch 60 cm Länge, 1 cm Durchmesser, gr; 1 Zippverschluss 30 cm Länge (rt-sw). Elektronik?

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): $50 \times 17 \text{ g} = 850 \text{ g}$.



Aluminiumanteil: 1.204 g; Fe-Anteil: 101 g; Zippverschluss: 10 g; 5 Kabel mit Kupferlitzen: 874 g; Elektronik: 17 g.

Abbildung 115:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 5.

- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 6 – S0506 2309.

66 Aludosen, 1 Aluhülle, 1 Aluspraydose, 1 Alutube, 7 Aluschalen, 1 Verpackung aus Alu (10 cm Länge, 1 cm Durchmesser), Alufolienteile; 1 Metallschere mit Kunststoffgriff; 1 Stahl-Kochtopf (Durchmesser 20 cm, Höhe 7 cm, hohe Dichte); 9 Weißblechdosen, 4 Weißblechdeckel; 1 Stahlgriff (10 cm Länge); 5 Kabel (1x 2 m Länge mit Stoffummantelung, 2x 30 cm Länge ws, 1x 30 cm Länge mit Stecker ws, 1x 50 cm USB-Kabel + Stecker).

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): $66 \times 17 \text{ g} = 1.122 \text{ g}$.



Aluminiumanteil: 1.307 g; Edelstahl-Kochtopf: 550 g; Kupfer: 5 g; Fe-Anteil: 568 g; 5 Kabel mit Netzstecker: 480 g.

Abbildung 116:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 6.

- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 7 – S0506 2310.

Detaillierte Beschreibung: 59 Aludosen, 6 Aluschalen, 2 Alu-Tablettenverpackungen (1 voll), 1 Aludose (25 cm Höhe, 5 cm Durchmesser), Alufolienteile; 2 Gürtelschnallen, 6 Zippverschlüsse; 1 Eisenrohr (40 cm Länge, Innendurchmesser 3 cm, Außendurchmesser 3,3 cm); 2 Kabel (ws, Länge je 1 m); 2 Kronenkorken; 1 Weißblech-Schraubverschluss.

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): $59 \times 17 \text{ g} = 1.003 \text{ g}$.



Aluminiumanteil: 1.211 g; Fe-Anteil: 371 g; 2 Kabel mit Kupferlitzen: 199 g.

Abbildung 117:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 7.



- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 8 – S0506 2311.

Detaillierte Beschreibung: 51 Aludosen, 1 Aluverpackung, 4 Alu-Tablettenverpackungen (1 voll); 1 Metalldose; 1 PC-Spiel „Game-Boy“ (KS rt-bl-gn-ge); 1 Gürtelschnalle, 2 Zippverschlüsse, 1 Metallbügel; Stahlteil massiv (40 cm); Türschloss (ohne Griff); 2 Kabel (1x 0,5 m Länge Telefonkabel sw, 1x 2 m Länge Kabelfernsehkabel ws), Netzstecker (ws); 2 Weißblechdosen, 6 Weißblechdosendeckel; 1 Glühbirne (klein); Gummiriemen (sw, Länge 1 m), Ösen.

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): 51 á 17 g = 867 g.



Aluminiumanteil: 1.072 g; Fe-Anteil: 428 g; Ösen, Zippverschlüsse: 79 g; PC-Kabel: 80 g; Elektronik: 42 g; Stecker mit Kippschalter: 26 g; 2 dünne Kabel: 52 g; kleines Lämpchen: 2 g.

Abbildung 118:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 8.

- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 9 – S0506 2313.

Detaillierte Beschreibung: 72 Aludosen, 3 Alu-Tablettenverpackungen (1 voll), 1 Alutube, 1 Aluspraydose, Alufolienteile; 1 Zippverschluss, 3 Gürtelschnallen; 1 Metallrahmen (Geldbörse); 1 Schleifscheibe; 1 Ringmappenverschluss; 4 Weißblechdeckel; 1 Schischuh (ws-bl, mit Polsterung und Schnallen); 1 Kunststoffpflanze mit Kupferinnenteil; 1 Spielzeugteil (Durchmesser 5 cm); 1 Stahlteil (60 cm Länge), 1 Stahlpfanne (Durchmesser 30 cm); 1 Netzstecker mit Kabel (1,5 m Länge, Stoffummantelung), 1 Leiterplatte; 1 Glühbirne mit Fassung (klein).

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): 72 á 17 g = 1.224 g.



Aluminiumanteil: 1.512 g; Edelstahlpfanne: 354 g; Fe-Anteil: 1.034 g; Kabel (Bügeleisen): 128 g; Kabel: 32 g; Kunststoffteil + Fe-Anteil: 53 g; Platine: 52 g; Schischuh: 1.242 g.

Abbildung 119:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 9.

● Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 10 – S0506 2314.

Beschreibung: überwiegend NFe (Aluminium), geringer Anteil Fe (Stahl, Weißblech).

Detaillierte Beschreibung: 43 Aludosen, 6 Aluschalen (Katzenfutter), 4 Alu-Tablettenverpackungen (leer); 2 Weißblechdeckel; 2 Gürtelschnallen, 2 Zippverschlüsse 10 cm Länge; 1 Kunststoffblumenstrauß mit Kupferdraht, 1 Kunststoffgriff mit Aluminiumspange (40 cm Länge), 1 Hartkunststoffkübel mit Eisengriff (mehrteilig, sehr schwer, bl); 2 Geschenkschleifen je 40 cm gn, ws. Stahlhalterung; Ösen; Kochtopf

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): $43 \cdot 17 \text{ g} = 731 \text{ g}$.



Aluminiumanteil: 909 g; Fe-Anteil: 94 g;
Stahlhalterung: 49 g; Ösen,
Zippverschlüsse: 74 g;
Kunststoffblumen mit Kupferdraht:
56 g; Kochtopf aus Keramik mit Stahl-
griff: 455 g.

Abbildung 120:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu
Probe 10.

● Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 11 – S0506 2316.

Detaillierte Beschreibung: 55 Aludosen, 1 Aluschiene (30 cm Länge), 5 Alu-Tablettenverpackungen (1 voll), 3 Alutuben, 9 Aluschalen, Alufolienteile; 1 Ledertaschenschnalle; 1 Medikamentenfläschchen; 4 Weißblechdosen (1 voll), 3 Weißblechdeckel; 1 Motherboard (3-teilig); Kunststoffpflanze mit Kupferinnenteil (2 m Länge, gn).

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): $55 \cdot 17 \text{ g} = 935 \text{ g}$.



Aluminiumanteil: 1.445 g; Fe-Anteil:
234 g; Kunststoffbaum mit biegsamem
Metallkern: 999 g; 3 Platinen: 401 g.

Abbildung 121:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu
Probe 11.



- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 12 – S0506 2318.

Detaillierte Beschreibung: 65 Aludosen, 7 Alu-Tablettenverpackungen (leer), 7 Aluschalen, 1 Alufeder, 1 Alutube, Alufolienteile; 1 Metall-Puderdose mit Spiegel; 2 Kabel (1x sw 30 cm Länge, 1x sw 20 cm Länge); 2 Haltebügel; 7 Zippverschlüsse, 1 Gürtelschnalle; 1 Federballschlägerteil (mit Bespannung, bl); 1 Kopfhörerpaar (sw); 6 Weißblechdeckel; 1 Schi (gn-ws-sw-rs, 2-teilig). Kupferdraht; Knöpfe, Ösen.

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): 65 á 17 g = 1.105 g.



Aluminiumanteil: 1.147 g; Schi mit Fe-Anteil: 1.085 g; Kupferdraht: 84 g; Fe-Anteil: 234 g; Ösen, Zippverschlüsse, Knöpfe: 115 g; 2 Kabel (inkl. Kopfhörerteile): 114 g.

Abbildung 122:

Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 12.

- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 13 – S0506 2319.

65 Aludosen, 14 Alu-Tablettenverpackungen (1 voll), 3 Aluspraydosen, 2 Alutuben, Alufolienteile; 5 Weißblechdosen, 3 Weißblechdeckel; 4 Gürtelschnallen; 2 Kabel (je 20 cm Länge); 1 Schlauch mit Stahldüse (Kunststoffgriff); 1 Metallbügel; 1 Taschenrechnerdisplay; 1 Glühbirnenfassung; 1 Leiterplatte.

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): 65 á 17 g = 1.105 g.



Aluminiumanteil: 1.581 g; Fe-Anteil: 387 g; Bronzeanteil: 140 g; Messinganteil: 21 g; Platinen: 116 g; 2 Kabel: 4: 468 g; Elektronikteile: 170 g.

Abbildung 123:

Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 13.

- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 14 – S0506 2320.

Detaillierte Beschreibung: 38 Aludosen, 8 Alu-Tablettenverpackungen (leer), 3 Aluschalen; 7 Zippverschlüsse (je ca. 20 cm Länge); 1 Damenstiefel (Leder); Messingkochtopf (Durchmesser 15 cm, h 5 cm); 3 Gürtelschnallen; 1 Ringmappenverschluss-teil; 1 Sturmfeuerzeug (ws 5 cm Höhe); 3 Weißblechdeckel, 1 Weißblechdose; Stahl-Mutter und Schraube; 1 PC-Maus ohne Kabel; 1 Ziegelhälfte, 1 Stein (Kalk), 1 Glasgefäß (Hautcreme 7 cm hoch, Durchmesser 3 cm); 1 Kunststoffseifenbehälter (7 x 4 cm, ws, durchsichtig); 1 Eislaufschuh mit Kufe, Schnalle und Innenfutter (vio-sw), Kabel, Ösen.

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): 38 á 17 g = 646 g.



Aluminiumanteil: 792 g; Fe-Anteil: 393 g; Messingtopf: 241 g; PC-Maus: 89 g; Kabel: 19 g; Leder, Schuheile, Ösen: 385 g; Schlittschuh: 849 g.

Abbildung 124:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 14

- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 15 – S05062322.

Detaillierte Beschreibung: 57 Aludosen, 4 Alu-Tablettenverpackungen (1 voll), Alufolienteile; 3 Zippverschlüsse, 1 Gürtelschnalle; 1 Ringbuchmappenverschluss; 16 Weißblechdosen, 1 Weißblechdeckel; 1 Metallkleiderhaken; 1 Metallschraube (40 mm Länge); 1 Eisenschiene (U-Form, ws lackiert, ca. 70 cm Länge); 1 Kabel (sw, 1 m Länge); 1 Feder (sw, 1 m Länge); 1 Graphikkarte für PC; 1 Glasflaschenboden; 1 Ventilator mit Eisenspule; 1 Fernbedienung (ohne Batterie, gr); 1 Wecker (sw, ohne Batterie).

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): 57 á 17 g = 969 g.



Aluminiumanteil: 1.362 g; Fe-Anteil: 128 g; Elektronik, Platinen: 1.806 g; Kabel mit Silberlitzen: 91 g.

Abbildung 125:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 15.



- Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 16 – S0506 2324.

Beschreibung: überwiegend NFe (Aluminium), geringer Anteil Fe (Stahl, Weißblech).

Detaillierte Beschreibung: 46 Aludosen, 9 Aludosen (Katzenfutter), 5 Deckel, Aluschirmgestänge, Alufolie, Aluboden, Alu-Tablettenverpackungen; 1 Tennisschlägergriff; Ösen von Schuhen, Zippverschlüsse; 1 Stahlsesselteil mit Kunststoff; 1 Heizspirale; Drähte und Bleche; 1 Edelstahltopf; Kabel; 1 Metallbürstenkopf; Weißblechdosen (2 Stk normal, 1 Stk hohe Form); 1 Leiterplatte; 1 Stahlplattenteil; Stahldrähte; 1 Kabel mit Leiter.

Abschätzung Anteil aus Alu-Hohlkörpern (Dosen): $46 \times 17 \text{ g} = 782 \text{ g}$.



Aluminiumanteil: 1.169 g; Fe-Anteil: 473 g; Edelstahl: 526 g; Elektronikteile, Platinen: 250 g; Kabel mit Kupferlitzen: 10 g; Tennisschlägerteile: 221 g.

Abbildung 126:
Aussortierte metallhaltige Fraktionen zu Probe 16.

12.8 Histogramme der umwelt- und verbrennungsrelevanten Parameter der heizwertreichen Fraktion⁶⁶

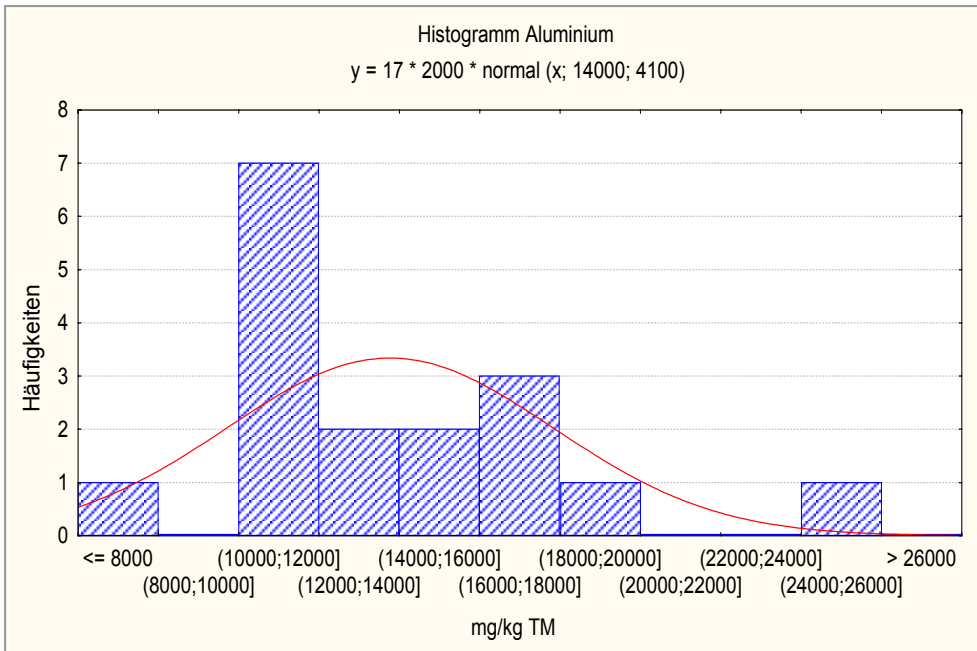


Abbildung 127: Verteilung von Aluminium in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

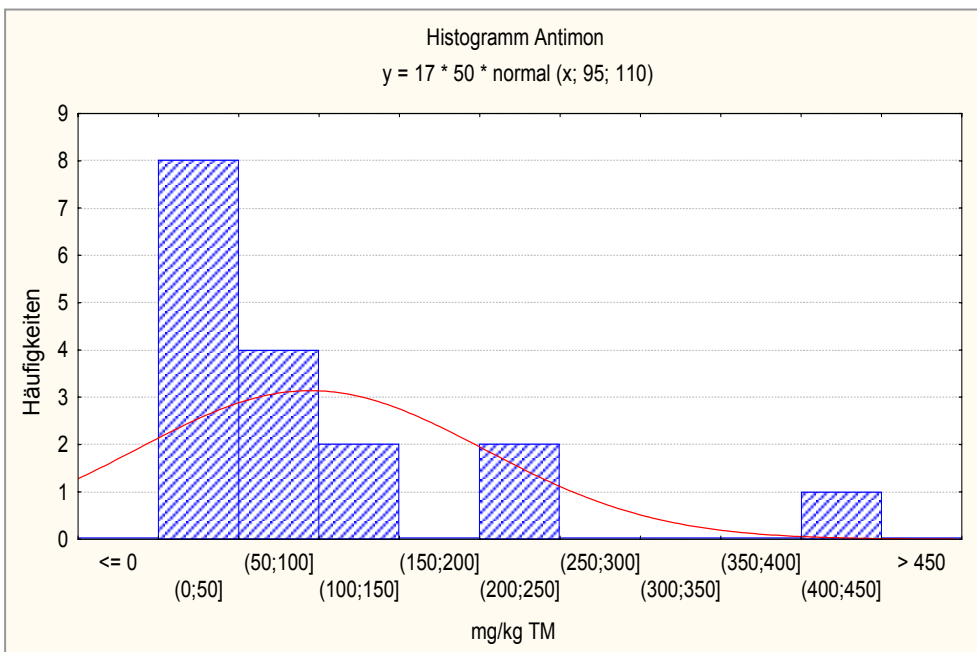


Abbildung 128: Verteilung von Antimon in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

⁶⁶Für die Darstellung von Histogrammen der Datenverteilungen und für den Test auf die Hypothese des Vorliegens einer Normalverteilung sind Datensätze mit zumindest 30 Einträgen zu empfehlen (höhere Aussagekraft). Der Test auf Normalverteilung wurde nach Kolmogoroff-Smirnov durchgeführt (Vorteile bei geringeren Datenumfängen, HARTUNG et al. 1989).

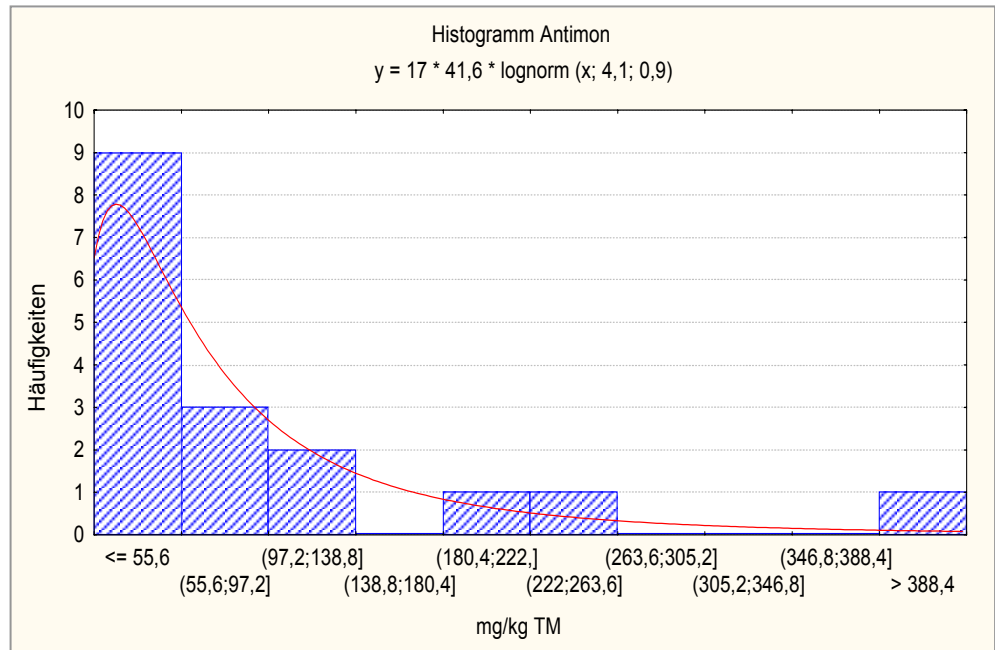


Abbildung 129: Verteilung von Antimon in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion) – lognormierte Daten.

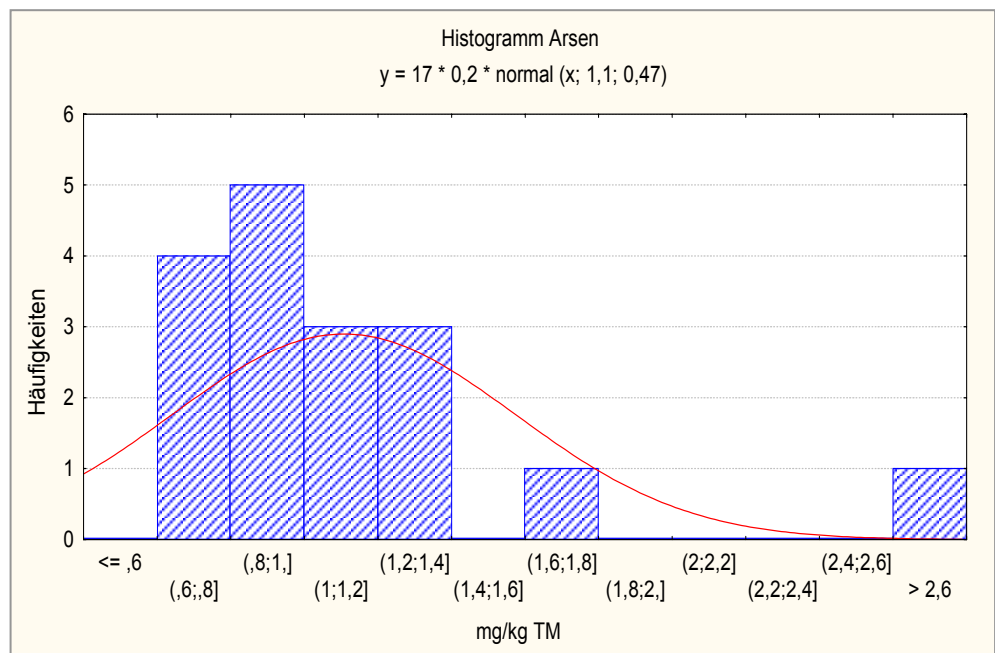


Abbildung 130: Verteilung von Arsen in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

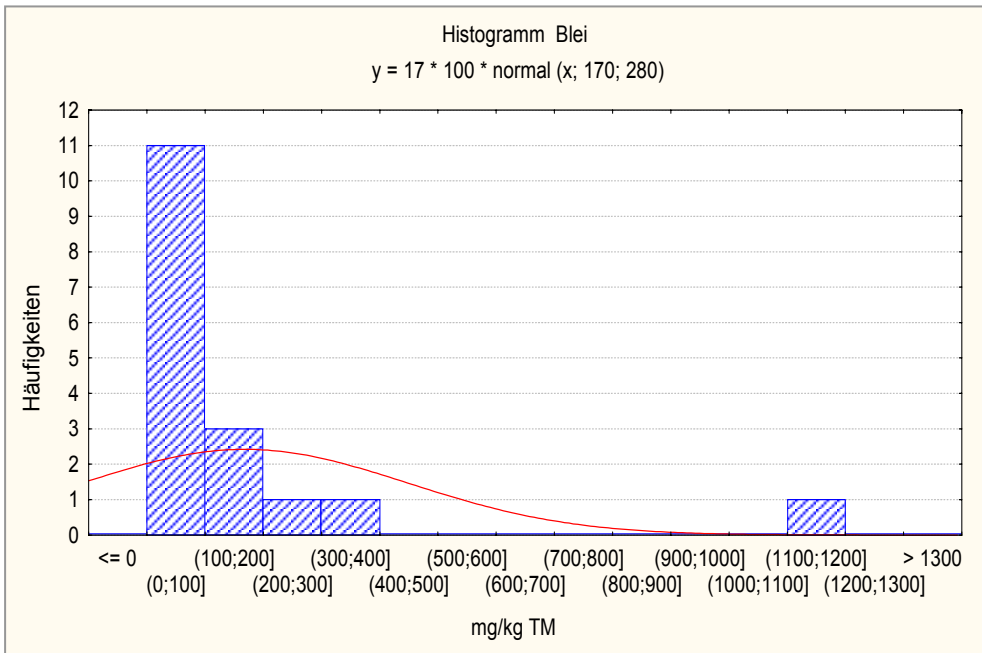


Abbildung 131: Verteilung von Blei in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

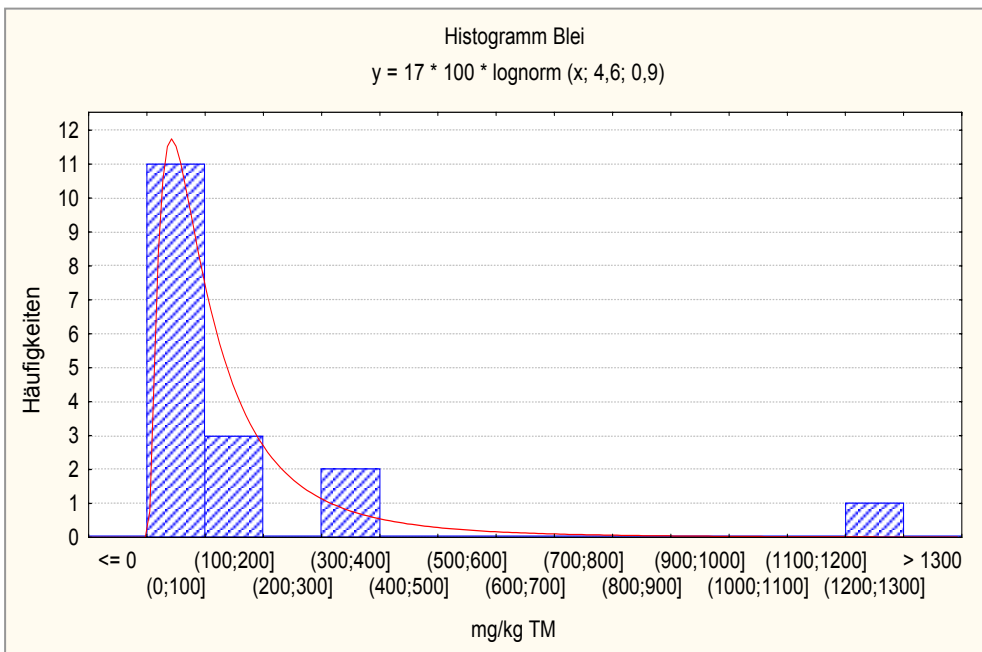


Abbildung 132: Verteilung von Blei in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion) – lognormierte Daten.

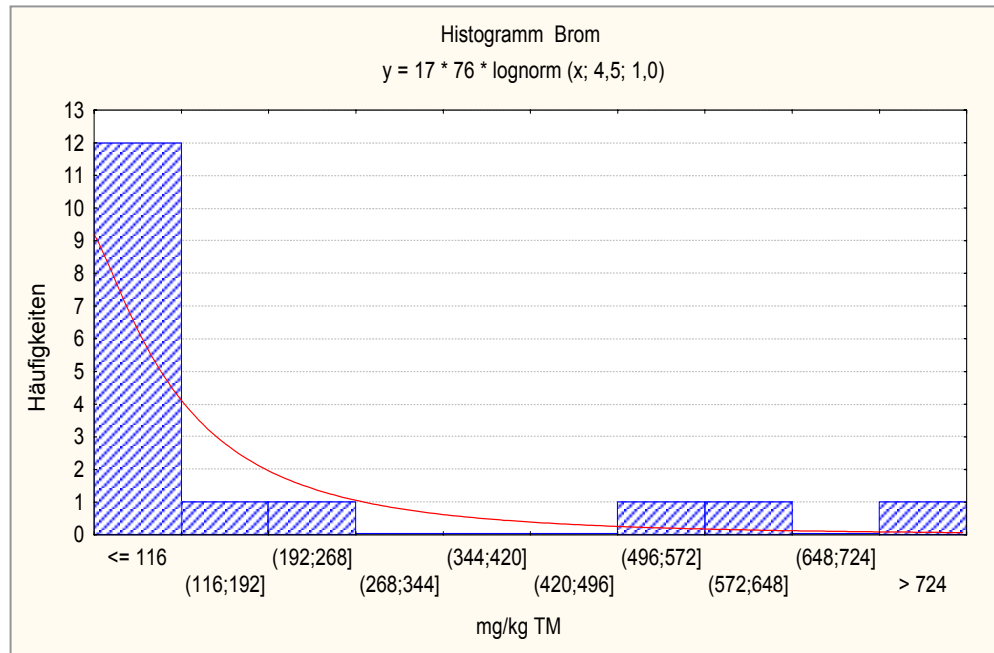


Abbildung 133: Verteilung von Brom in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion) – lognormierte Daten.

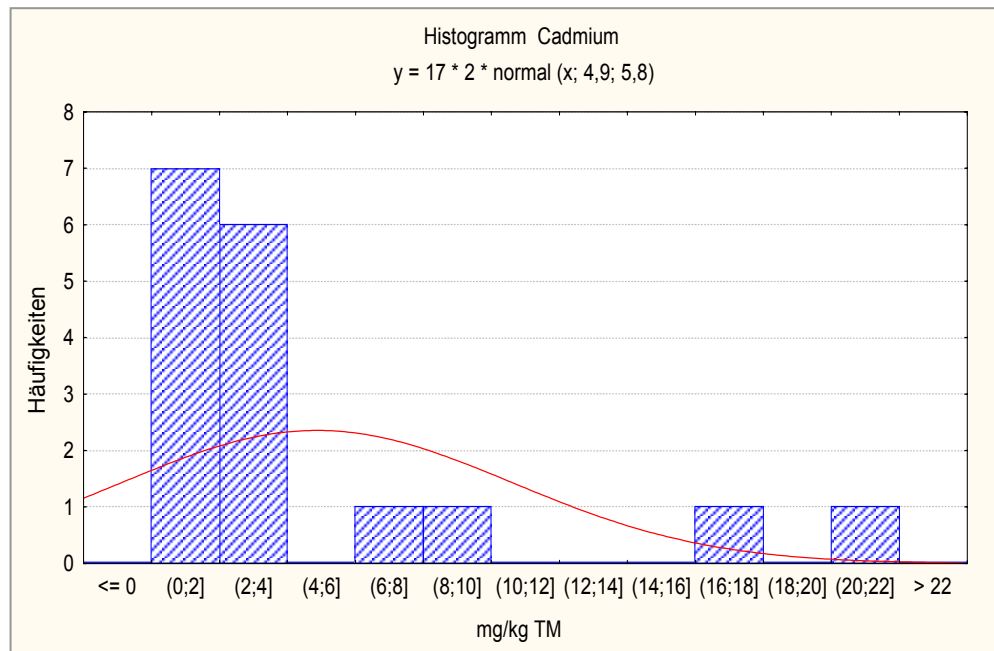


Abbildung 134: Verteilung von Cadmium in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

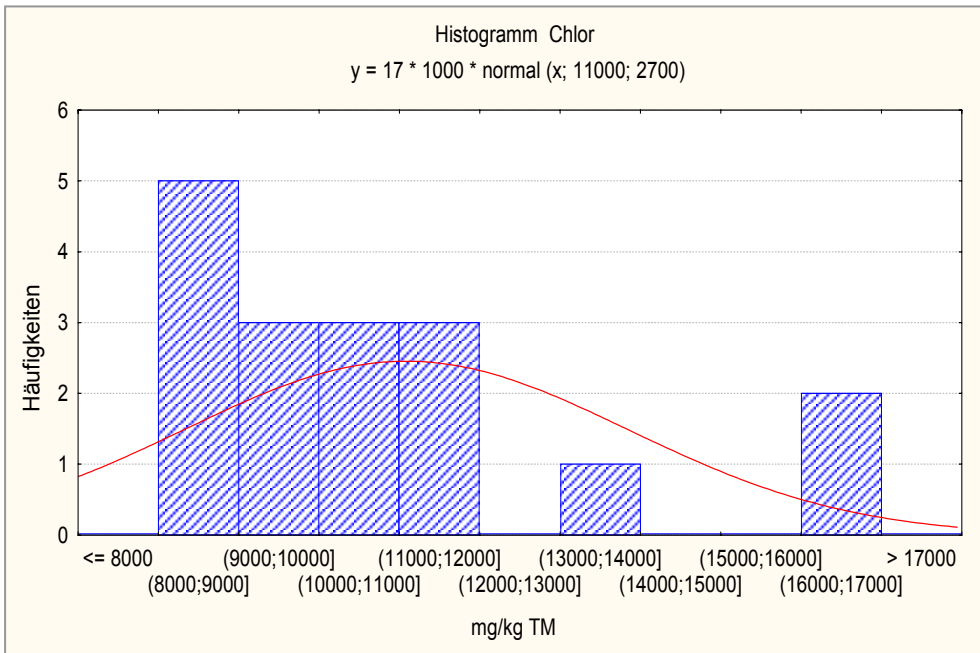


Abbildung 135: Verteilung von Chlor in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

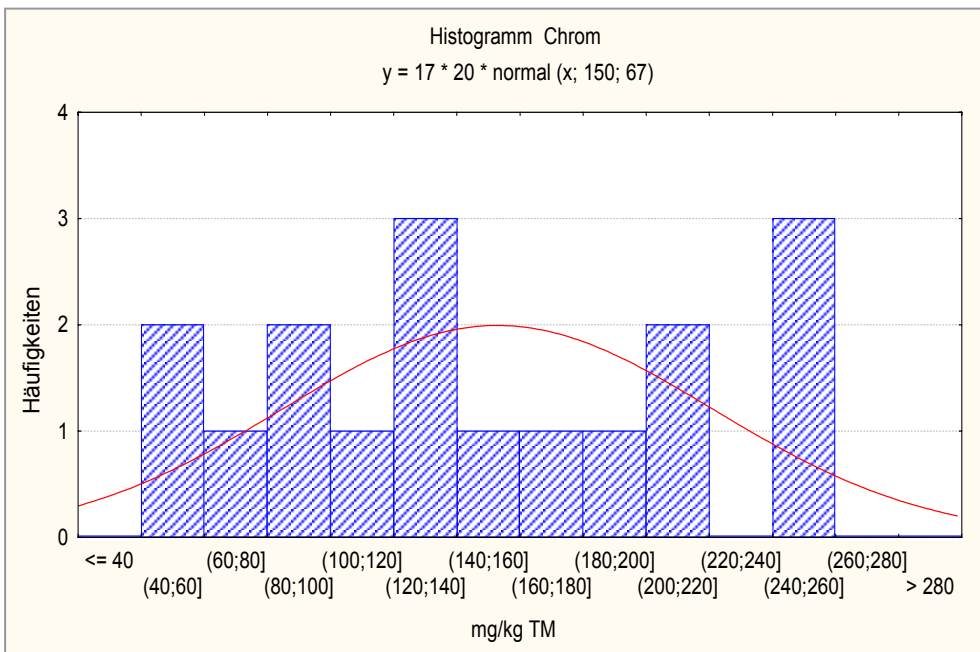


Abbildung 136: Verteilung von Chrom in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

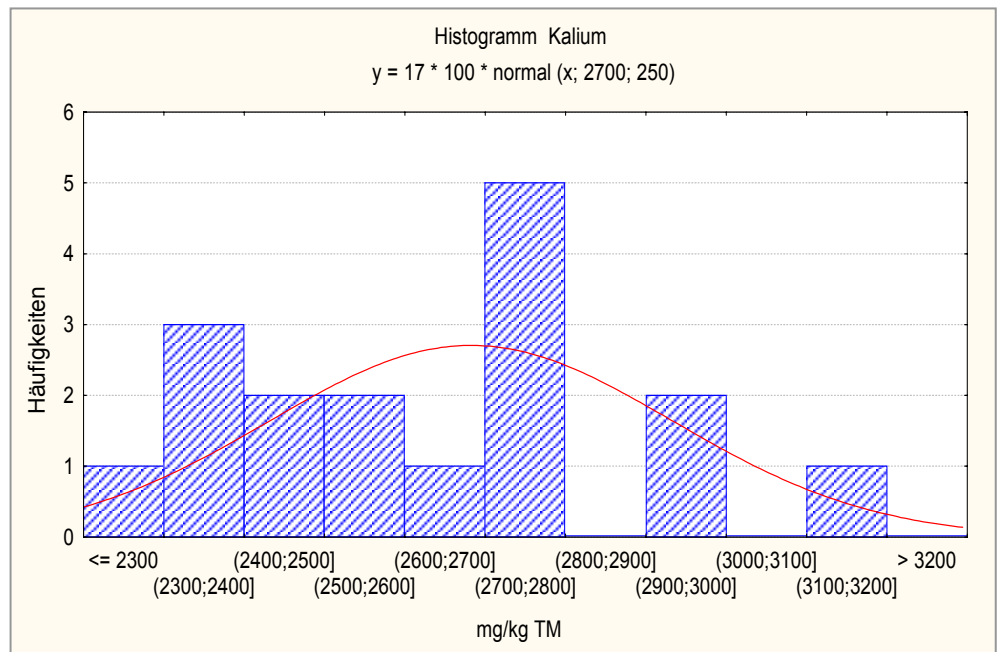


Abbildung 137: Verteilung von Kalium in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

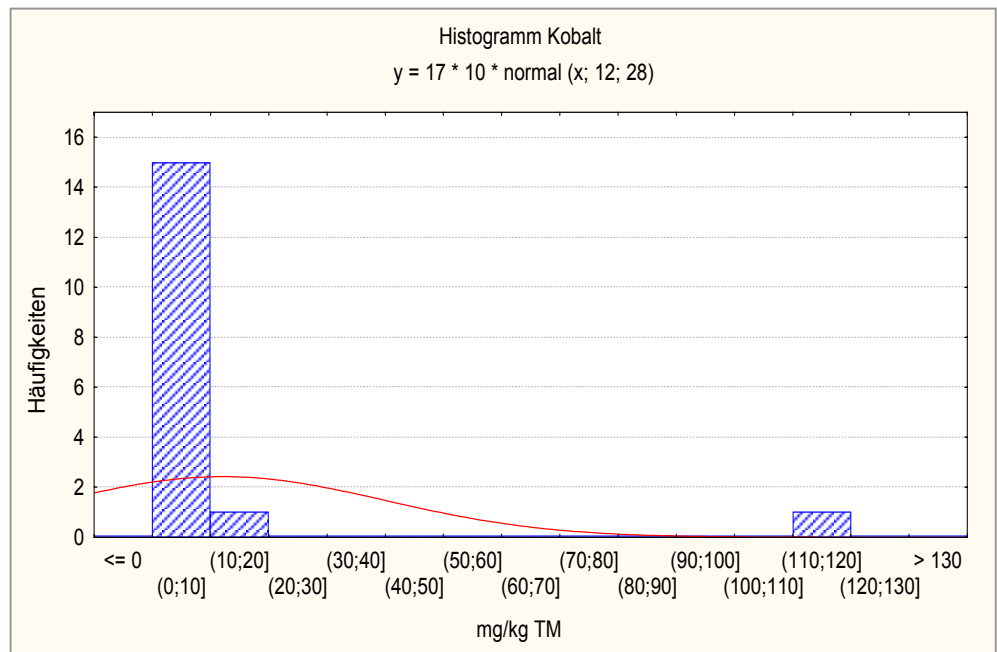


Abbildung 138: Verteilung von Kobalt in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

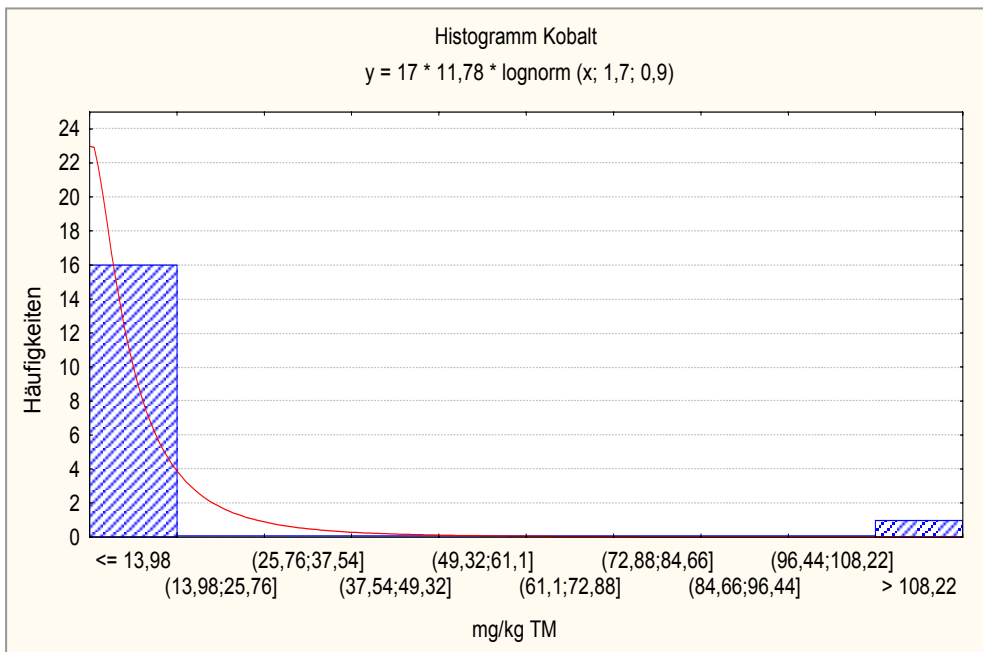


Abbildung 139: Verteilung von Kobalt in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion) – lognormierte Daten.

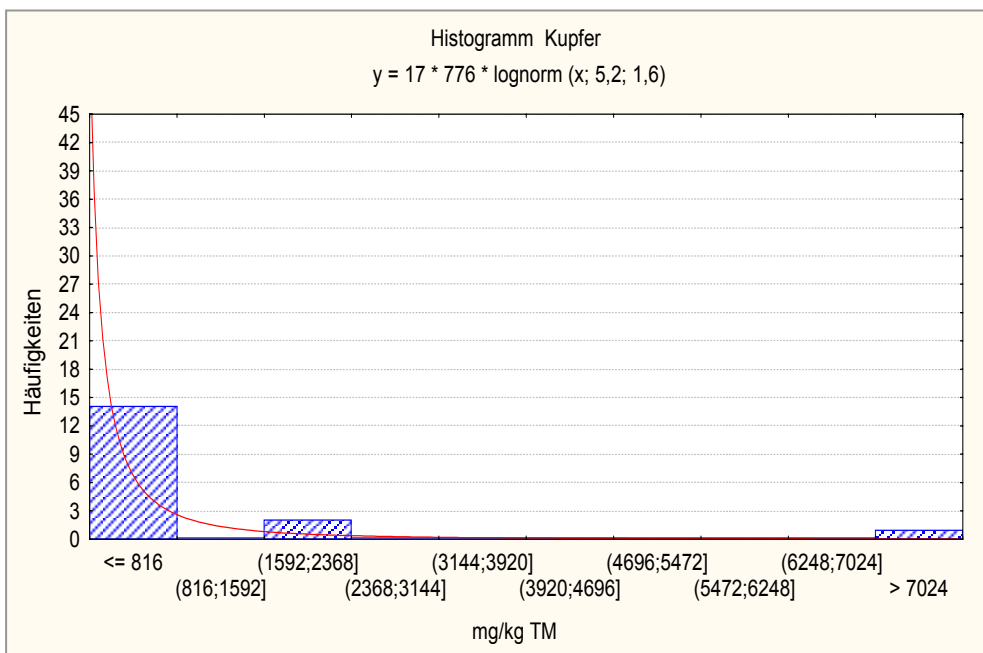


Abbildung 140: Verteilung von Kupfer in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion) – lognormierte Daten.

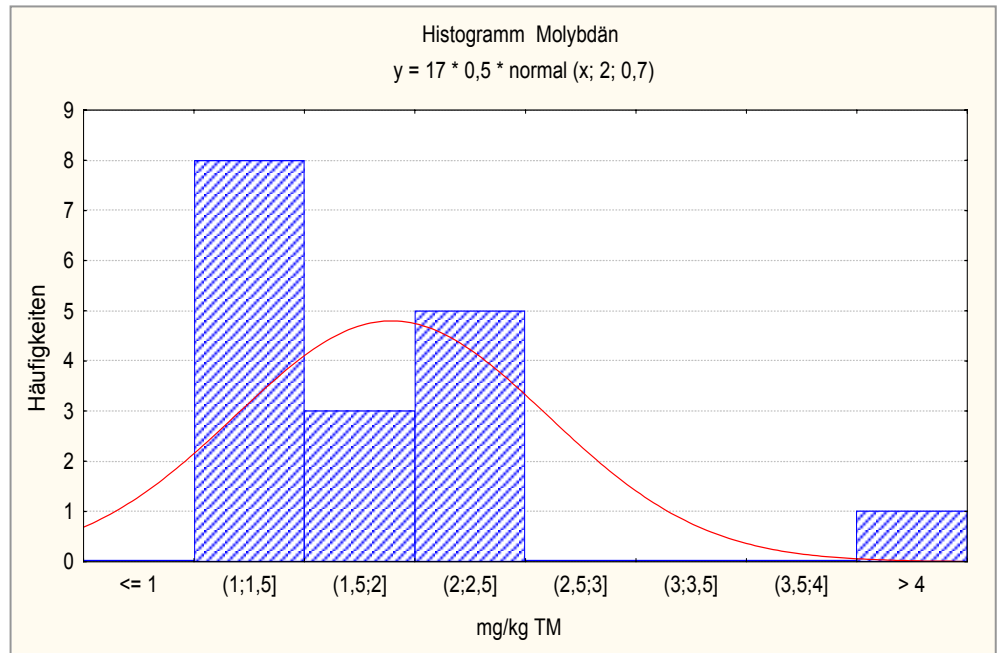


Abbildung 141: Verteilung von Molybdän in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

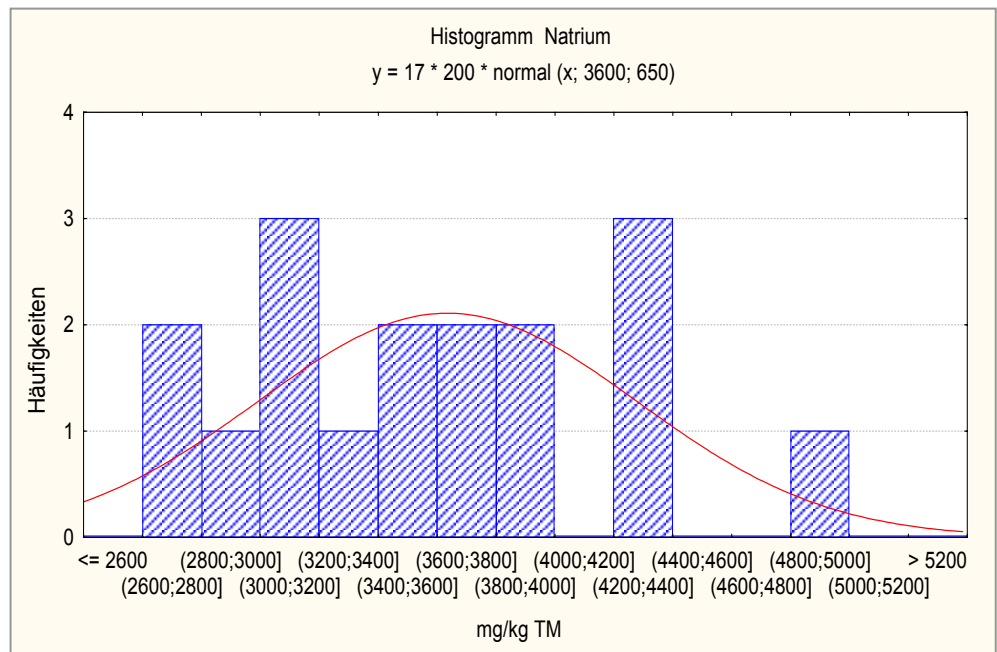


Abbildung 142: Verteilung von Natrium in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

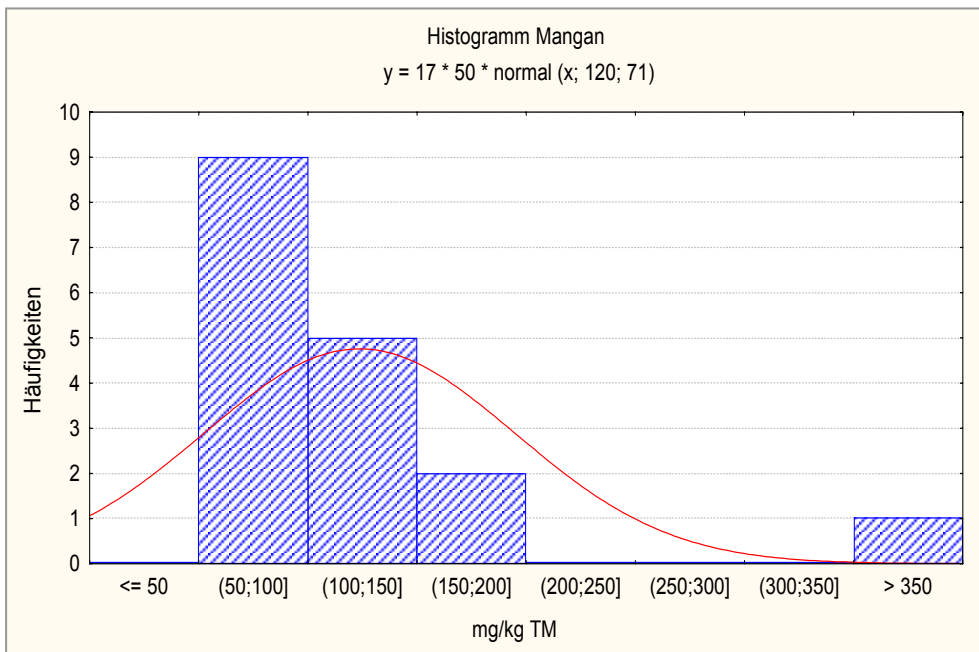


Abbildung 143: Verteilung von Mangan in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

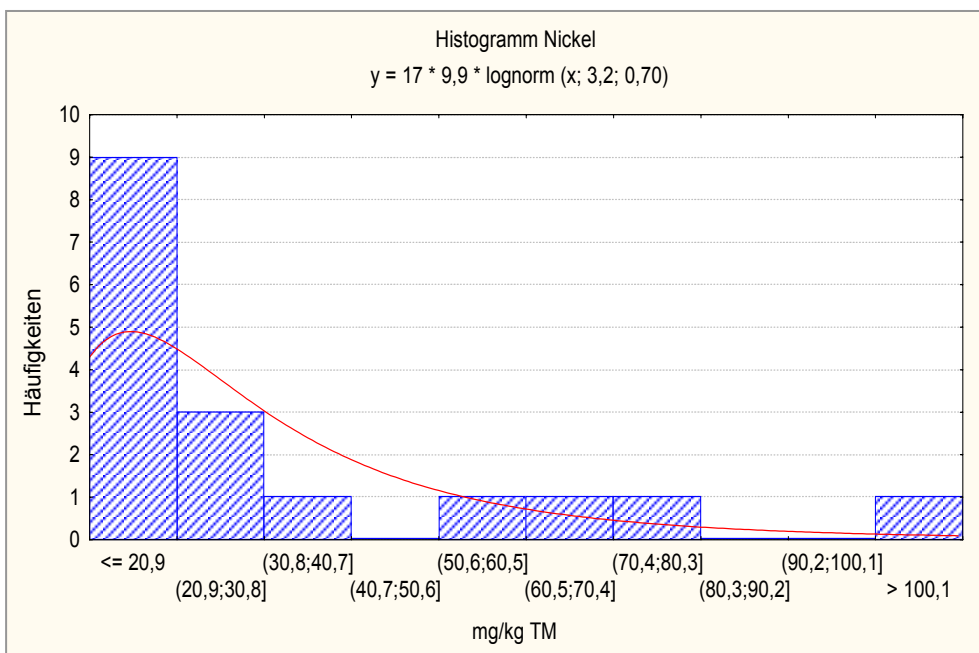


Abbildung 144: Verteilung von Nickel in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion) – lognormierte Daten.

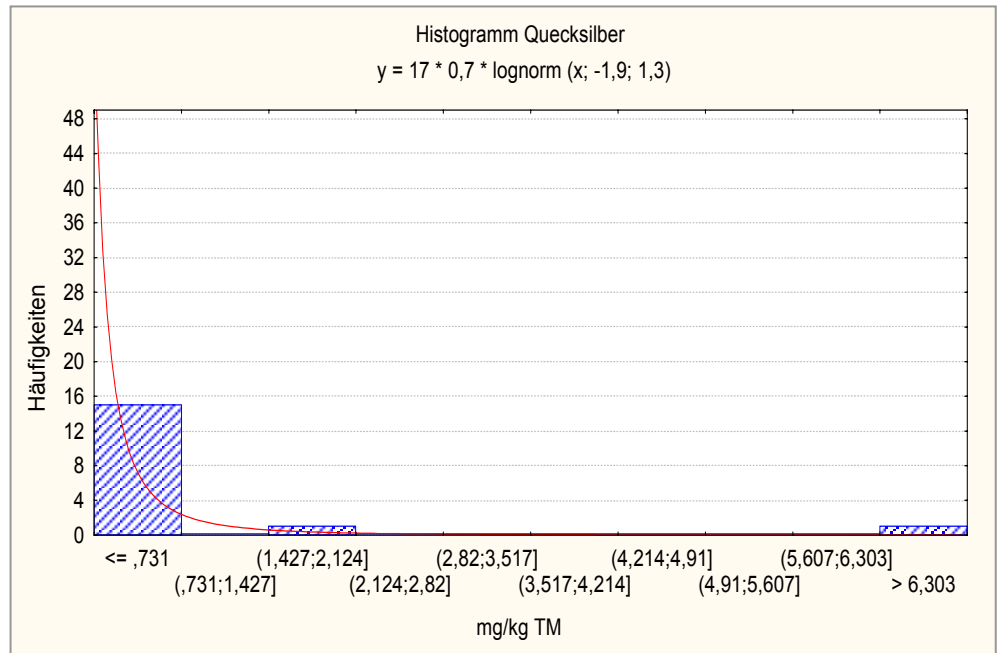


Abbildung 145: Verteilung von Quecksilber in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion) – lognormierte Daten.

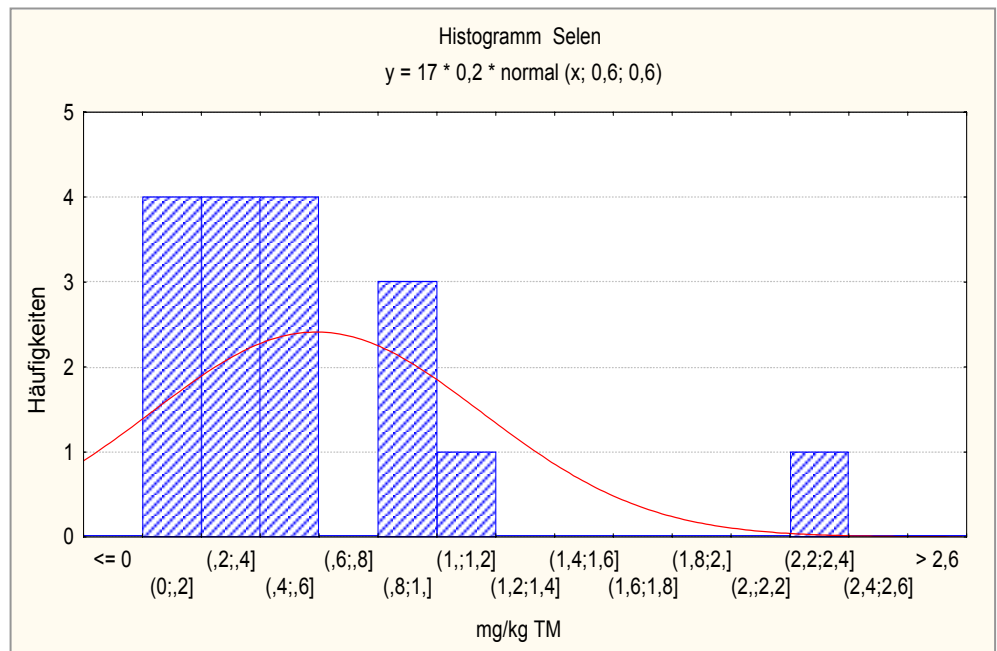


Abbildung 146: Verteilung von Selen in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

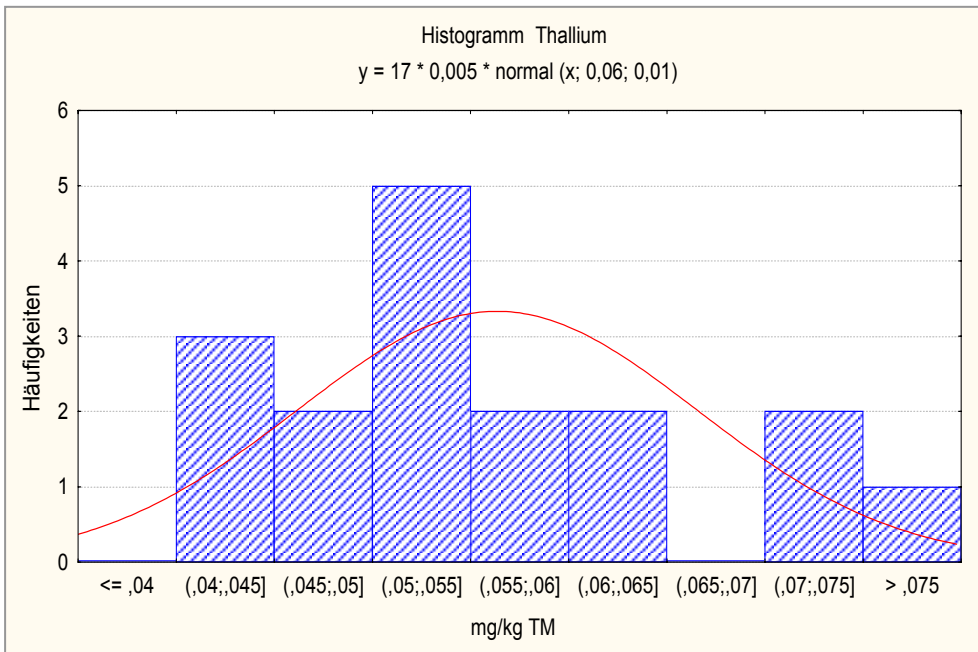


Abbildung 147: Verteilung von Thallium in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

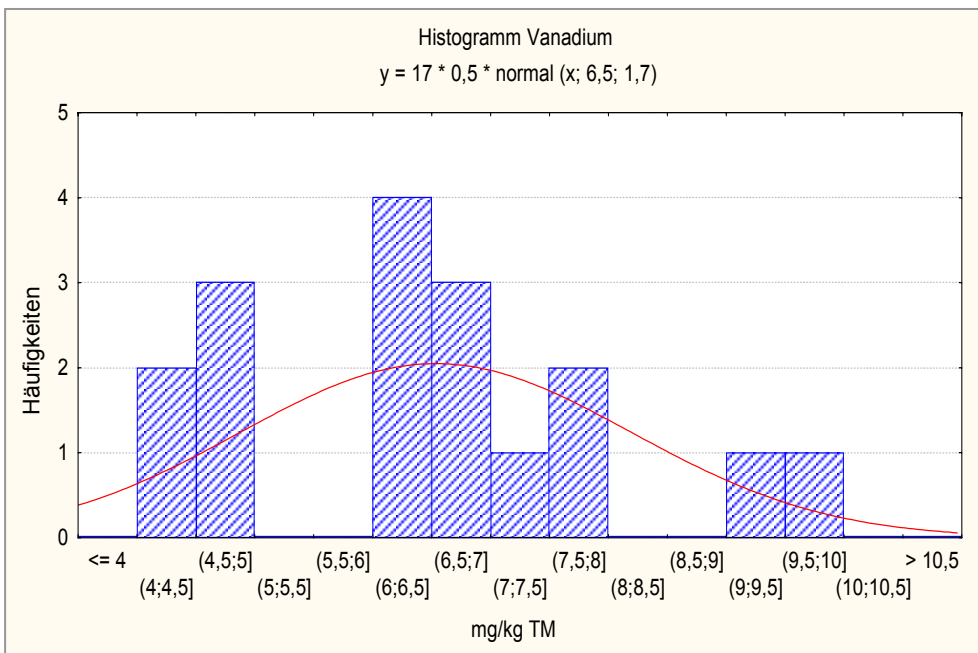


Abbildung 148: Verteilung von Vanadium in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

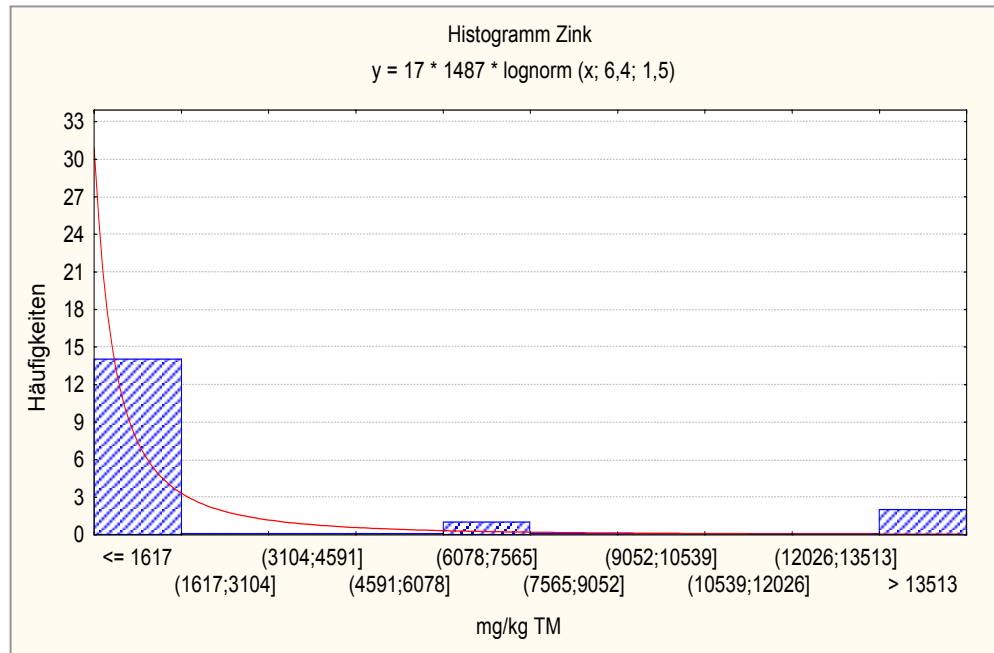


Abbildung 149: Verteilung von Zink in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion) – lognormierte Daten.

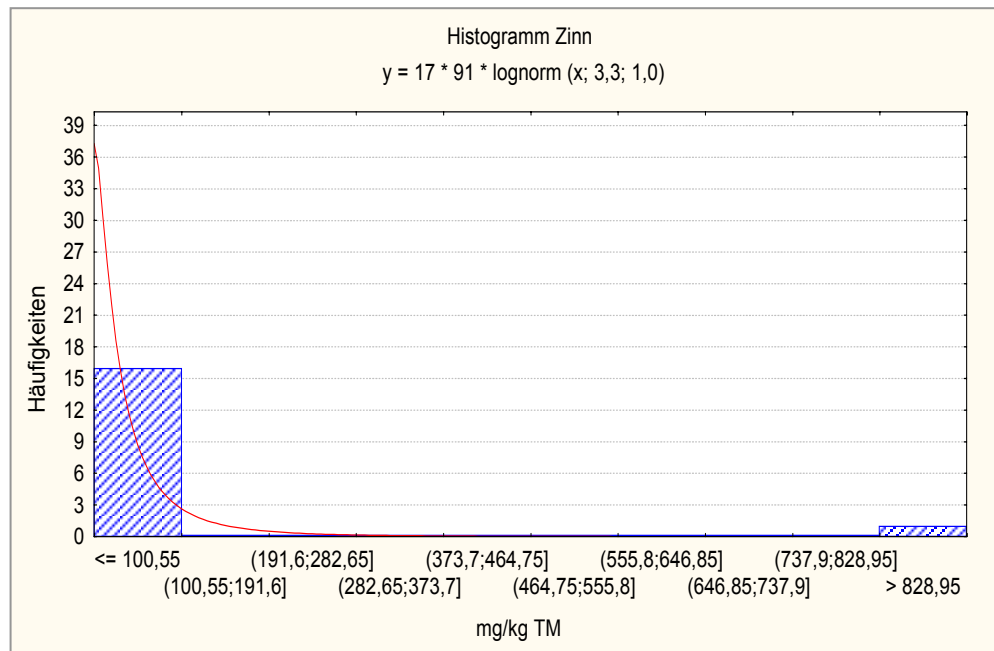


Abbildung 150: Verteilung von Zinn in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion) – lognormierte Daten.

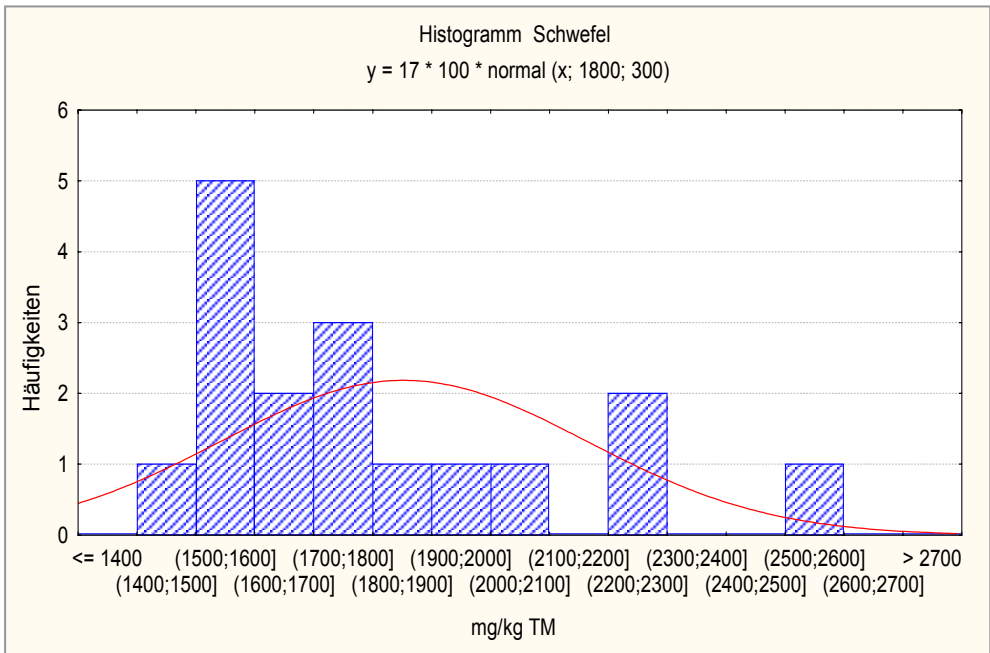


Abbildung 151: Verteilung von Schwefel in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).

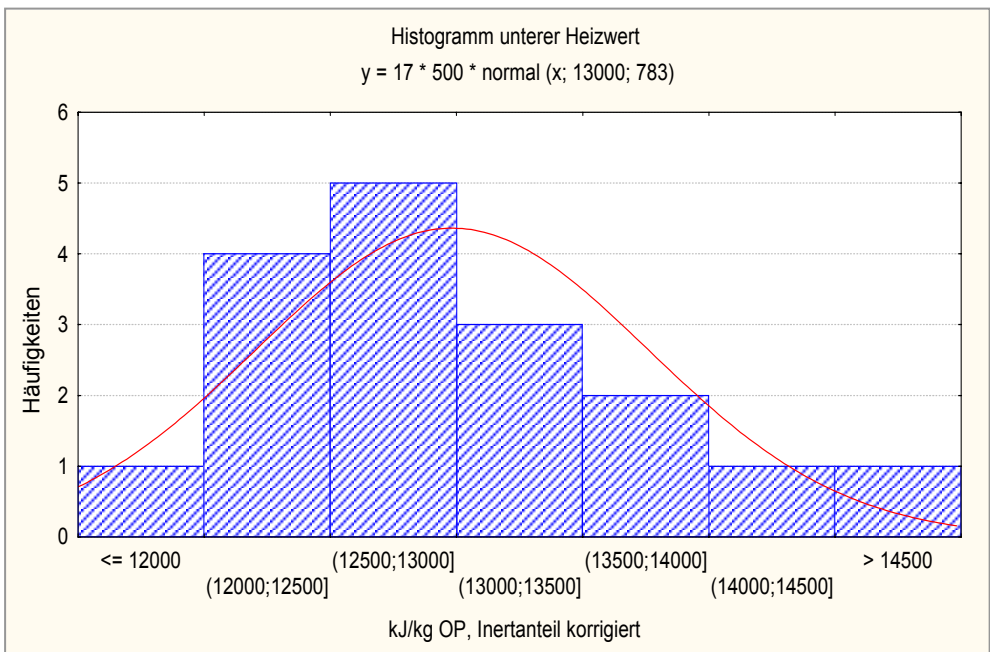


Abbildung 152: Verteilung des unteren Heizwertes in den Einzelproben (heizwertreiche Fraktion).



12.9 Analyseergebnisse und Wiederfindungsraten der Referenzmaterialien für die heizwertreiche Fraktion

Auf den nachfolgenden Seiten werden die erhaltenen Analyseergebnisse für die zertifizierten Gehalte der beiden Polyethylen-Referenzmaterialien EC 680 und EC 681 dargestellt. Die Wiederholbarkeit von Aufschlüssen (n = 3 getrennte Einwaagen) lag im Bereich von 1–7 % für Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber sowie im Bereich von 6–14 % für Arsen, Schwefel und Brom (angegeben als Einzelstandardabweichung).

Tabelle 123: Wiederfindungsraten für Referenzmaterialien EC 680 und EC 681 nach Aufschluss gemäß Ersatzbrennstoff-Methodik (As, Pb, Br, Cd, Cr).

		Arsen	Blei	Brom	Cadmium	Chrom
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Sollwert	Polyethylen ERM EC 680	30,9 (z)	107,6 (z)	808 (z)	140,8 (z)	114,6 (z)
Sollwert	Polyethylen ERM EC 681	3,93 (z)	13,8 (z)	98 (z)	21,7 (z)	17,7 (z)
Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert		Arsen	Blei	Brom	Cadmium	Chrom
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Analysenwert	Ref EC 680	31	100	750	140	110
	Wiederfindungsrate in %	100	93	93	96	95
Analysenwert	Ref EC 681	3,8	13	100	20	16
	Wiederfindungsrate in %	97	93	105	94	93

(z) ... zertifizierter Gesamtgehalt

Tabelle 124: Wiederfindungsraten für Referenzmaterialien EC 680 und EC 681 nach Aufschluss gemäß Ersatzbrennstoff-Methodik (Hg, S).

		Quecksilber	Schwefel
		mg/kg TM	mg/kg TM
Sollwert	Polyethylen ERM EC 680	Sollwert	25,3 (z)
Sollwert	Polyethylen ERM EC 681	Sollwert	4,5 (z)
Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert		Quecksilber	Schwefel
		mg/kg TM	mg/kg TM
Analysenwert	Ref EC 680	Analysenwert	25
	Wiederfindungsrate in %		98
Analysenwert	Ref EC 681	Analysenwert	4,4
	Wiederfindungsrate in %		99

(z) ... zertifizierter Gesamtgehalt

13 ANHANG: SCHLACKE UND ASCHE AUS DEM VERBRENNUNGSVERSUCH

13.1 Probenahmeplan für Schlacke und Asche

Mangels verfügbarer automatischer Beprobungseinrichtungen vor Ort wurde eine manuelle Beprobung vom Band (Nassentschlacker bzw. Aschebandwaage) vorgesehen. Die Probenahme wurde während des 24stündigen Verbrennungsversuches von 350 t heizwertreicher Fraktion 50–250 mm in ein- bis zweistündigen Intervallen durchgeführt. Die wesentlichen Elemente des Probenahmeplanes für Schlacke und Asche aus dem Verbrennungsversuch sind nachfolgend dargestellt. Um eine möglichst hohe Qualität bei der Aufarbeitung der Schlacke- und Ascheproben zu gewährleisten, wurden sämtliche Aufarbeitungsschritte im Labor des Umweltbundesamtes durchgeführt.

Probenahmeplan	
Projekt	Ersatzbrennstoffe Verbrennungsversuch
Projektleiter	Fernwärme Wien (Alexander Kirchner)
Telefon	Tel (...)
Probenahme durch (Probenehmer)	MA der Fernwärme Wien
Probenahmedatum	21.06.2005 (Start des Verbrennungsversuches) bis 22.06.2005 (Ende des Verbrennungsversuches)
Probenahmeort	Fernwärme Wien, Nassentschlacker, Aschebandwaage
Kontakt bei Rückfragen (Probenahme oder Herstellung von Sammelproben)	Monika Denner, Umweltbundesamt (Tel ...) Anmerkung: Falls die gezogenen Stichproben heterogene Zusammensetzung aufweisen, sollen sämtliche Stichproben in getrennten Gebinden dem Umweltbundesamt übermittelt werden. Die Herstellung der Sammelproben erfolgt dann im Labor des Umweltbundesamtes.
Ziel der Probenahme	Herstellung von Mischproben von Asche und Schlacke zur Bilanzierung des Verbrennungsversuches (Output fest)
Angaben zur beurteilten Menge (Lot, Lotgröße)	Schlacke und Asche aus dem 24stündigen Verbrennungsversuch, Material zur Verbrennung: ca. 350 t heizwertreiche Fraktion (50–250 mm)
Probenahmestelle	Schlacke: Nassentschlacker über gesamte Breite Filterstaub: nach Bandwaage Asche
Korngrößenverteilung (Vorinformation)	Schlacke: überwiegend unter 1 cm, vereinzelt stückig bis zu 10 cm Asche: überwiegend unter 0,5 cm, vereinzelt stückig bis zu 1 cm
Probenahmetechnik	Schaufel, Beprobung über gesamte Bandbreite
Probengebinde	nach Erkalten Kunststoffkübel oder reißfeste KS-Säcke
Probenbeschriftung	Fortlaufende Nummer, Zuordnung zu Schlacke/Asche, Datum, Uhrzeit (von/bis), Gewicht in kg
D95	5 mm (Asche); 10 mm (Schlacke)
Form der Partikel (dominierend)	Näherung rund
Schüttdichte [kg/m ³]	rd. 1.000 kg/m ³ (Schätzwert)
Partikeldichte [g/cm ³]	rd. 2,6 g/cm ³

Abbildung 153: Probenahmeplan Schlacke, Asche aus dem Verbrennungsversuch.



Probenahmeplan	
Mindestprobenmenge (Stichprobe) pro Probenahmezeitpunkt	2 kg bei Schlacke (Korngröße weitestgehend unter 1 cm) bei höherem Anteil an 10 cm - Stücken: Mindestmenge erhöhen auf 6 kg 0,5 kg bei Asche (Korngröße weitestgehend unter 0,5 cm) bei höherem Anteil an 1 cm - Stücken: Mindestmenge erhöhen auf 1 kg
Herstellung der Sammelprobe aus den Stichproben	a) Proben (Asche < 0,5 cm und Schlacke < 1 cm, eher homogene Korngrößenverteilung): Die einzelnen Stichproben sind zu homogenisieren, das Gewicht ist zu bestimmen und gleiche Aliquote sind zu Sammelproben zu vereinigen. b) Proben, heterogene Korngrößenverteilung: Sämtliche Stichproben sind zu wiegen und getrennt dem Umweltbundesamt zu übergeben. Die Homogenisierung, Zerkleinerung und Herstellung der Sammelproben erfolgt dann im Umweltbundesamt.
Mindestprobenmenge (Sammelprobe)	rd. 50–60 kg Schlacke rd. 6 kg Asche
Probenahmeintervall (Probenanzahl)	Schlacke: Probenahmeintervall 1 h (mind. 24 Proben) Asche: Probenahmeintervall 2 h (mind. 12 Proben)

Abbildung 154: Probenahmeplan Schlacke, Asche aus dem Verbrennungsversuch.

Realisierte Probenmengen – Asche, Schlacke

Im Zuge der Beprobung des Verbrennungsversuches (Schlacke, Asche) wurden Mindestmengen von 3 kg Asche und 10 kg Schlacke realisiert. Die detaillierten Eingangsdaten sind nachfolgend dargestellt.

13.2 Probeneingangsdaten für Schlacke und Asche

Tabelle 125: Asche aus dem Verbrennungsversuch – Probeneingangsdaten.

Probeneingang		30.06.2005	
Probenahme	21.06.2005–22.06.2005 gemäß Protokoll Anlage MVA Spittelau (Schlacke, Asche)		
Labornummer	Probenbezeichnung	Gewicht netto in kg	
Asche	S 05 06 2395	Asche 21.06.2005 16:00	4,5
	S 05 06 2396	Asche 21.06.2005 18:00	5,1
	S 05 06 2397	Asche 21.06.2005 20:00	4,8
	S 05 06 2398	Asche 21.06.2005 22:00	3,9
	S 05 06 2399	Asche 21.06.2005 00:00	3,8
	S 05 06 2400	Asche 22.06.2005 02:00	3,3
	S 05 06 2401	Asche 22.06.2005 04:00	3,5
	S 05 06 2402	Asche 22.06.2005 06:00	3,1
	S 05 06 2403	Asche 22.06.2005 08:00	4,7
	S 05 06 2404	Asche 22.06.2005 10:00	6,8
	S 05 06 2405	Asche 22.06.2005 12:00	5,0
	S 05 06 2406	Asche 22.06.2005 14:00	4,6
	S 05 06 2407	Asche 22.06.2005 16:00	4,6

Tabelle 126: Schlacke aus dem Verbrennungsversuch – Probeneingangsdaten.

Probeneingang		30.06.2005	
Probenahme	21.06.2005–22.06.2005 gemäß Protokoll Anlage MVA Spittelau (Schlacke, Asche)		
Labornummer	Probenbezeichnung	Gewicht netto in kg	
Schlacke	S 05 06 2408	Schlacke 21.06.2005 19:00	12
	S 05 06 2409	Schlacke 21.06.2005 20:00	10
	S 05 06 2410	Schlacke 21.06.2005 21:00	12
	S 05 06 2411	Schlacke 21.06.2005 22:00	12
	S 05 06 2412	Schlacke 21.06.2005 23:00	13
	S 05 06 2413	Schlacke 21.06.2005 00:00	13
	S 05 06 2414	Schlacke 22.06.2005 01:00	10
	S 05 06 2415	Schlacke 22.06.2005 02:00	13
	S 05 06 2416	Schlacke 22.06.2005 03:00	13
	S 05 06 2417	Schlacke 22.06.2005 04:00	14
	S 05 06 2418	Schlacke 22.06.2005 05:00	14
	S 05 06 2419	Schlacke 22.06.2005 06:00	11
	S 05 06 2420	Schlacke 22.06.2005 07:00	12
	S 05 06 2421	Schlacke 22.06.2005 08:00	13
	S 05 06 2422	Schlacke 22.06.2005 09:00	12
	S 05 06 2423	Schlacke 22.06.2005 10:00	13
	S 05 06 2424	Schlacke 22.06.2005 11:00	13
	S 05 06 2425	Schlacke 22.06.2005 12:00	13
	S 05 06 2426	Schlacke 22.06.2005 13:00	13
	S 05 06 2427	Schlacke 22.06.2005 14:00	12
	S 05 06 2428	Schlacke 22.06.2005 15:00	11
	S 05 06 2429	Schlacke 22.06.2005 16:00	12
	S 05 06 2430	Schlacke 22.06.2005 17:00	12
	S 05 06 2431	Schlacke 22.06.2005 18:00	11
	S 05 06 2432	Schlacke 22.06.2005 19:00	14

13.3 Aussortierte Anteile der Schlackeproben

Im Zuge der Probenaufarbeitung der Schlacke wurden 5,4 +/- 2,3 % der Schlackenprobe aussortiert (davon rd. 2,8 % NFe, Rest Fe-Fraktion). Die aussortierten Anteile werden nachfolgend dokumentiert und beschrieben. Bei der Aluminiumbilanz aus dem Verbrennungsversuch trägt der Aluminiumgehalt der Schlacke zu 90,5 % zum ausgegebenen Aluminiumgehalt in g/t Abfall (FS) bei. Berücksichtigt man die Streuung der Mischproben der Schlacke (1fache Standardabweichung) errechnet sich ein Aluminiumgehalt von 7.800 +/- 3.500 g/t Abfall (FS).

Die Berücksichtigung des Aluminiumanteiles aus dem aussortierten Anteil der Schlackenprobe (5,4 +/- 2,3 %, bezogen auf die Schlackengesamtprobe) ist hier nicht erforderlich, da der ermittelte Beitrag im einfachen Schwankungsbereich des prog-

nostizierten Aluminiumgehaltes für die Schlacke liegt. Zur Bewertung der ausortierten Anteile wurden Aliquote derselben in Säuren gelöst und analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden bei den Unsicherheiten der bilanzierten Ergebnisse aus dem Verbrennungsversuch berücksichtigt.

- Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2408.

Die Probe wurde als Referenzprobe verwendet. Die metallischen und oxidischen Anteile der Probe wurden nach Trocknung im Trockenschrank und visueller Prüfung mittels Magneten in eine Fe- und NFe-Fraktion eingeteilt. Mittels RFA wurden die Einteilungen bestätigt.



Fe-Fraktion: Weißblechdosen, Deckel, Schrauben; Inertanteil: Glas.

Abbildung 155:
Teil 1/2 Fe-Fraktion zu Schlacke S0506 2408.

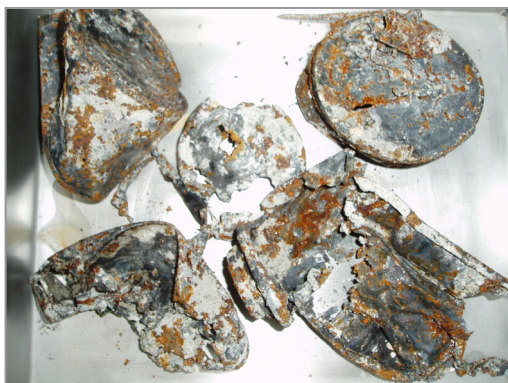


Abbildung 156:
Teil 2/2 Fe-Fraktion zu Schlacke S0506 2408.



NFe-Fraktion: Zink, Aluminium, Silizium, Chlor und Kalzium.

(Al-Anteil an Gesamtprobe rd. 0,3 %)

Abbildung 157:
NFe-Fraktion zu Schlacke S0506 2408.

● Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2409.



Fe-Fraktion: 1 Batterie,
Kronenkorken, Beilagscheiben,
Lachgaspatrone, 2 Weißblechdosen,
Weißblechdeckel, Fingerhut, Drähte,
Büroklammern, Schrauben, Löffel,
Knöpfe.

Abbildung 158:
Fe-Anteil zu Schlacke S0506 2409.

● Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2410.



Fe-Fraktion: 2 Batterien,
Weißblechdosen, Weißblechdosen-
deckel, Wendeln, Kronenkorken,
Bohrer, Drähte.

NFe-Fraktion: Aluschlacke,
Alufolienteile.

Abbildung 159:
Fe, NFe zu Schlacke S0506 2410.

● Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2411.



Fe-Fraktion: Kronenkorken,
Weißblechdeckel, Haken, Drähte.

NFe-Fraktion: Aluschlacke,
Alufolienteile, Münzen.

Abbildung 160:
Fe, NFe zu Schlacke S0506 2411.



● Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2412.



Fe-Fraktion: 1 Batterie, Messer, Löffel, Büroklammern, Kronenkorken, Bohrer.

NFe-Fraktion: Aluschlacke, Messingteile, Schnallen;

Abbildung 161:
Fe, NFe zu Schlacke S0506 2412.

● Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2413.



Fe-Fraktion: Weißblechdeckel, Bohrer, Büroklammer, Stahlkette.

NFe-Fraktion: Aluschlacke, Knöpfe, Kupfermünze, Aluminiumteile, Alu/Zn.

Abbildung 162:
NFe, Fe zu Schlacke S0506 2413.

● Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2414.



Fe-Fraktion: Kronenkorken, Drähte.

NFe-Fraktion: Aluschlacke, Schnallen, Verschlüsse.

Abbildung 163:
NFe/Fe zu Schlacke S0506 2414.

● Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2415.



Fe-Fraktion: Weißblechdosen, Drähte,
Beilagscheiben, Bohrer.

NFe-Fraktion: Aluschlacke,
Alufolienteile.

Abbildung 164:

NFe/Fe-Anteil zu Schlacke S0506 2415.

● Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2416.



Fe-Fraktion: 1 Batterie,
Weißblechdosen, Bohrer,
Schraubverschlüsse, Kronen-korke.

NFe-Fraktion: Aluschlacke, Gürtel-
schnallen, Aluminiumteile, Kupfer-
/Messingteile; Sonstiges: Glas.

Abbildung 165:

NFe/Fe-Anteil zu Schlacke S0506 2416.

● Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2417.



Fe-Fraktion: Weißblechdosen,
Verschlüsse aus Stahl, Anhänger.

NFe-Fraktion: Aluschlacke, Aludosen,
massives Messingteil.

Abbildung 166:

NFe/Fe-Anteil zu Schlacke S0506 2417.



- Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2418.



Fe-Fraktion: Metallteile, Schrauben, Weißblechdosens, Muttern.

NFe-Fraktion: Aluschlacke (Zn, Al, Mg, Si, Cl, Ca), Knöpfe, Schuhschnallen.

Abbildung 167:
NFe/Fe-Anteil zu Schlacke S0506 2418

- Aussortierter Anteil – Schlacke S0506 2432.



Fe-Fraktion: Verbindungselemente aus Stahl, Weißblechdosens, Bleche, Schrauben.

NFe-Fraktion: Aluschlacke, Messinganschluss.

Abbildung 168:
NFe/Fe-Fraktion zu Schlacke S0506 2432.

13.4 Analysergebnisse und Wiederfindungsraten der Referenzmaterialien für Schlacke und Asche

Nachfolgend werden Analysenwerte und Wiederfindungsraten der Referenzmaterialien für Schlacke und Asche dargestellt (Angabe der Ergebnisse auf zwei signifikante Stellen).

Die zertifizierten Gesamtgehalte werden in den betreffenden Zellen für den Sollwert durch Zusatz „(z)“ ausgewiesen. Nicht zertifizierte Gehalte (ohne Zusatz) wurden aus den Angaben laut Referenzmaterial Report EUR 9664 EN für BCR 176 und dem Analysenzertifikat zu BCS No. 381/1 entnommen. Die Sollwerte für Zinn stammen aus dem Final Report zum „Inter-Laboratory Test for Validation of CEN/TC 292/WG 3/Draft Standards“.

Die Referenzmaterialien wurden gemeinsam mit den Mischproben Schlacke und Asche aufgeschlossen (Aufschlussserienbezeichnung: „CXI“, „CXH“ für Aufschlüsse gemäß CEN/TC 343 Ersatzbrennstoffe bzw. „CXL“ und „CXK“ für Aufschlüsse gemäß Abfall-Methodik).

Tabelle 127: Wiederfindungsraten für Schlacke und Asche – Referenzmaterialien nach Aufschluss gemäß Ersatzbrennstoff- und Abfall-Methodik (Al, Sb, As, Pb, Cd).

		Aluminium	Antimon	Arsen	Blei	Cadmium
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Sollwert	Basic Slag BCS 382	20.060 (z)	-	-	28	-
Sollwert	City waste incineration ash BCR 176	101.560	412 (z)	99,3	10.870 (z)	470 (z)
	Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert	Aluminium	Antimon	Arsen	Blei	Cadmium
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Analysewert	Ref CXI BCR 176	5.200	460	100	12.000	500
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	<i>5</i>	<i>111</i>	<i>101</i>	<i>111</i>	<i>105</i>
Analysewert	Ref CXH BCS 382	5.600	-	-	15	-
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	<i>28</i>	-	-	<i>53</i>	-
	Abfall Methodik	Aluminium	Antimon	Arsen	Blei	Cadmium
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Analysewert	Ref CXL 176	76.000	400	100	12.000	500
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	<i>74⁶⁷</i>	<i>96</i>	<i>103</i>	<i>106</i>	<i>107</i>
Analysewert	Ref CXK BCS 382	20.000	-	-	17	-
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	<i>100</i>	-	-	<i>62</i>	-

⁶⁷ Gemäß Final Report zum „Inter-Laboratory Test for Validation of CEN/TC 292/WG 3/Draft Standards“ beträgt der Gehalt für Aluminium im Referenzmaterial BCR 176 nach Aufschluss gemäß EN Abfall Methodik 83.800 mg/kg TM (13 Labors, 54 Analysenwerte), entsprechend einer Wiederfindungsrate von 82,5 %, bezogen auf den angegebenen Gesamtgehalt (nicht zertifiziert).



Tabelle 128: Wiederfindungsraten für Schlacke und Asche – Referenzmaterialien nach Aufschluss gemäß Ersatzbrennstoff- und Abfall-Methodik (Cl, Cr, K, Co, Cu, Mn).

		Chlor	Chrom	Kalium	Kobalt	Kupfer	Mangan
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Sollwert	Basic Slag BCS 382		5475(z)	88(z)	-	146(z)	61660(z)
Sollwert	City waste incineration ash BCR 176	41000	863(z)	41000	30.9(z)	1302(z)	1500
Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert		Chlor	Chrom	Kalium	Kobalt	Kupfer	Molybdän
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Analysewert	Ref CXI BCR 176	40.600 ⁶⁸	800	39.000	37	1.300	1.500
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	<i>99</i>	<i>93</i>	<i>96</i>	<i>121</i>	<i>98</i>	<i>98</i>
Analysewert	Ref CXH BCS 382	-	5.100	-	-	150	64.000
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	-	<i>94</i>	-	-	<i>100</i>	<i>100</i>
Abfall Methodik		Chlor	Chrom	Kalium	Kobalt	Kupfer	Mangan
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Analysewert	Ref CXL 176	-	330	41.000	35	1.300	1.500
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	-	<i>38⁶⁹</i>	<i>99</i>	<i>113</i>	<i>100</i>	<i>101</i>
Analysewert	Ref CXK BCS 382	-	5.200	-	-	140	66.000
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	-	<i>95</i>	-	-	<i>99</i>	<i>107</i>

⁶⁸Die Chlorbestimmung wurde gemäß Verfahren nach Wurz-Schmitt durchgeführt.

⁶⁹Gemäß Final Report zum „Inter-Laboratory Test for Validation of CEN/TC 292/WG 3/Draft Standards“ beträgt der Gehalt für Chrom im Referenzmaterial BCR 176 nach Aufschluss gemäß EN Abfall Methodik 322 mg/kg TM (18 Labors, 71 Analysenwerte), entsprechend einer Wiederfindungsrate von 37,3 %, bezogen auf den zertifizierten Gesamtgehalt.

Tabelle 129: Wiederfindungsraten für Schlacke und Asche – Referenzmaterialien nach Aufschluss gemäß Ersatzbrennstoff- und Abfall-Methodik (Mo, Na, Ni, Hg).

		Molybdän	Natrium	Nickel	Quecksilber
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Sollwert	Basic Slag BCS 382	50	611 (z)	37	-
Sollwert	City waste incineration ash BCR 176	47,19	31.000	123,5 (z)	31,4 (z)
Ersatzbrennstoff-Methodik, modifiziert		Molybdän	Natrium	Nickel	Quecksilber
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Analysenwert	Ref CXI BCR 176	52	27.000	140	30
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	<i>110</i>	<i>87</i>	<i>113</i>	<i>97</i>
Analysenwert	Ref CXH BCS 382	48	530	29	-
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	<i>95</i>	<i>86</i>	<i>79</i>	<i>-</i>
Abfall Methodik		Molybdän	Natrium	Nickel	Quecksilber
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Analysenwert	Ref CXL 176	52	32.000	130	29
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	<i>111</i>	<i>104</i>	<i>106</i>	<i>93</i>
Analysenwert	Ref CXK BCS 382	49	730	29	-
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	<i>98</i>	<i>120</i>	<i>78</i>	<i>-</i>

Tabelle 130: Wiederfindungsraten für Schlacke und Asche – Referenzmaterialien nach Aufschluss gemäß Ersatzbrennstoff- und EN Abfall-Methodik (Se, Tl, V, Zn, Sn).

		Selen	Thallium	Vanadium	Zink	Zinn
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Sollwert	Basic Slag BCS 382	-	-	1.344 (z)	141 (z)	-
Sollwert	City waste incineration ash BCR 176	41,2 (z)	2,85 (z)	43	25.770 (z)	2.664
Ersatzbrennstoff Methodik, modifiziert		Selen	Thallium	Vanadium	Zink	Zinn
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Analysewert	Ref CXI BCR 176	43	4,1	49	28.000	4.300
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	<i>105</i>	<i>145</i>	<i>114</i>	<i>108</i>	<i>161</i>
Analysewert	Ref CXH BCS 382	-	-	1.300	150	-
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	-	-	<i>95</i>	<i>100</i>	-
Abfall Methodik		Selen	Thallium	Vanadium	Zink	Zinn
		mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
Analysewert	Ref CXL 176	45	2,8	45	29.000	3.100
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	<i>109</i>	<i>97</i>	<i>105</i>	<i>112</i>	<i>115</i>
Analysewert	Ref CXK BCS 382	-	-	1.300	150	-
	<i>Wiederfindungsrate in %</i>	-	-	<i>100</i>	<i>108</i>	-

