



INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT UND ABFALLTECHNIK
UNIVERSITÄT HANNOVER
Fachgebiet Abfallwirtschaft
Prof. Dr.-Ing. habil. H. Doedens

Haase Energietechnik AG

BMBF-Verbundvorhaben

Erprobung einer nichtkatalytischen thermischen Oxidation zur Behandlung von Abluft aus der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung

Teilvorhaben 1:

Verfahrenstechnische Überprüfung der Anlagenkonzeption
Förderkennzeichen: 0330240

Teilvorhaben 2:

Untersuchungen zur Führung des Abluftmanagements
Förderkennzeichen: 03361257

Abschlussbericht

Projektleiter (ISAH)

Prof. Dr.-Ing. habil. H. Doedens

Bearbeiter (ISAH)

Dipl.-Ing. Dipl.-Chem.
J. Stockinger

Projektleiter (Haase)

Dr. R. Kahn

Bearbeiter (Haase)

Dipl.-Ing. (FH) B. Eng. (Hons)
J. Glüsing

Unter Mitarbeit von:

Dr. C. Cuhls, Dr. J. Clemens
(GEWITRA, Ingenieurgesellschaft für Wissenstransfer, Bonn)

Dr. J. Suhlmann, D. Bendick
(Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hannover)

Dipl.- Geogr. M. Kühle-Weidemeier, Dipl.-Ing. U. Langer
(Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover)

Inhaltsverzeichnis



1	Einleitung	1-1
1.1	Allgemeines zum Thema	1-1
1.2	Kenntnisstand bzgl. Abluft aus MBA vor 2001	1-1
1.3	30. Bundesimmissionsschutzverordnung (30. BImSchV)	1-4
1.4	Österreichische Richtlinie für die mechanisch-biologische Behandlung von Abfällen	1-5
1.5	TA Luft ⁰² (Neufassung vom 24. Juli 2002)	1-6
1.6	Anlagenkonzepte zur regenerativen thermischen Oxidation	1-8
1.6.1	Allgemeines	1-8
1.6.2	Regenerativ thermische Oxidation mit Brennkammer	1-8
1.6.3	Regenerativ thermische Oxidation ohne Brennkammer	1-10
1.7	Literaturübersicht ab 2001	1-11
2	Aufgaben und Anlagenbeschreibung	2-1
2.1	Anlass / Hintergrund	2-1
2.2	Auftraggeber und Beteiligte	2-1
2.3	Versuchsumfang und Ziele des Vorhabens	2-3
2.4	Anlagen und -standorte	2-4
2.4.1	Anlagen- und Funktionsbeschreibung VocsiBox [®] (Verfasser: Haase Energietechnik AG)	2-4
2.4.1.1	VocsiBox [®]	2-4
2.4.1.2	Puffertank zur Unterdrückung von Emissionsspitzen bei der Haase-VocsiBox [®]	2-5
2.4.2	Messstellen an der VocsiBox [®]	2-8
2.4.3	RABA Bassum	2-9
2.4.3.1	Konzeption der RABA Bassum	2-10
2.4.4	Laborrotte	2-14
2.4.4.1	Allgemeines	2-14
2.4.4.2	Bezug der Versuche mit der Laborrotte zu den Projektzielen (Allgemeines)	2-14
2.4.4.3	Prinzip der Laborrotte	2-18
2.4.5	Containerrotteversuch der AWS Schaumburg (Doedens/Kühle-Weidemeier, 2001)	2-22
2.4.5.1	Vorbemerkung	2-22

2.4.5.2	Mechanische Behandlung	2-22
2.4.5.3	Biologische Behandlung	2-23
3	Mess- und Analyseverfahren	3-1
3.1	Messtechnik für kontinuierliche Messungen an der VocsiBox [®] und Laborrotte (ISAH)	3-1
3.1.1	Gesamtkohlenstoffanalysator (FID)	3-1
3.1.2	Gasanalyse der Laborrotte (NDIR)	3-1
3.1.3	Messung einzelner Komponenten im Abgasstrom der VocsiBox [®] (FTIR)	3-1
3.2	Allgemeine Emissionsmessungen der Firma TÜV Nord (Hannover)	3-2
3.2.1	Toxische Staubinhaltsstoffe Schwermetalle und PCDD/F	3-2
3.2.2	Sonstige Messkomponenten	3-2
3.3	Keime (Labor für Arbeits- und Umwelthygiene Dr. Missel, Hannover)	3-5
3.3.1	Keimmessungen mit dem Impinger	3-5
3.3.2	Untersuchte Mikroorganismen	3-5
3.3.3	Keimzahlbestimmung	3-6
3.4	Bestimmung der Geruchsemissionen	3-6
3.4.1	Allgemeines	3-6
3.4.2	Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration durch Olfaktometrie	3-7
3.4.3	Geruchsintensität	3-8
3.4.4	Hedonik	3-8
3.4.5	Elektronische Nasen	3-8
3.4.6	Problembereiche der Geruchsmessung	3-9
3.4.6.1	Verfahren zur Geruchsminderung und –beseitigung: (Hübner, 1996)	3-9
3.4.7	Firma ERGO	3-10
3.4.7.1	Bestimmung der Geruchsemissionen	3-10
3.4.8	Firma Öko-Control	3-13
3.4.8.1	Ermittlung der Abgasrandbedingungen	3-13
3.4.8.2	Geruchsemissionen	3-13
3.4.8.3	Beschreibung des Probandenkollektives	3-15
3.4.8.4	Beurteilung der Proben	3-18
3.4.8.5	Anzahl der Messreihen	3-18
3.4.8.6	Darbietungszeiten	3-18
3.4.8.7	Pausenzeiten des Probandenkollektives	3-18
3.4.9	Firma TÜV Nord (Hannover)	3-18
3.4.9.1	Geruchsemissionen	3-18
3.4.9.2	Mess- und Analyseverfahren, Geräte	3-19
3.4.9.3	Beschreibung des Probandenkollektives	3-20

3.4.9.4	Beurteilung der Proben	3-21
3.4.10	Firma TÜV Nord (Hamburg)	3-21
3.4.10.1	Ermittlung der Abgasrandbedingungen	3-21
3.4.10.2	Geruchsemissionen	3-21
3.4.10.3	Probandenkollektiv	3-22
3.4.10.4	Beurteilung der Proben	3-23
3.4.10.5	Anzahl der Messreihen	3-23
3.4.10.6	Darbietungszeiten	3-23
3.4.10.7	Pausenzeiten des Probandenkollektivs	3-23
3.5	Diskontinuierliche Bestimmung der Stickstoff- und Kohlenstoffkomponenten (Gewitra GmbH)	3-23
3.5.1	Untersuchte Abgasparameter im Roh- bzw. Reingas	3-23
3.5.2	Ammoniak und Gesamtstickstoff (diskontinuierlich)	3-23
3.5.3	Kontinuierliche Bestimmung der Ammoniak-Konzentrationen	3-24
3.5.4	Bestimmung der N ₂ O- und CH ₄ -Konzentrationen (diskontinuierlich)	3-24
3.5.5	Kontinuierliche Bestimmung der N ₂ O-Konzentrationen	3-24
3.5.6	Bestimmung der Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentrationen	3-25
3.5.7	Kontinuierliche Bestimmung der Kohlenmonoxid-Konzentrationen	3-25
3.5.8	Bestimmung der Konzentrationen von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid	3-25
4	Ergebnisse und Diskussion	4-1
4.1	Gesamt-C _{org.} - und N ₂ O-Messungen gemäß 30. BImSchV	4-1
4.1.1	Versuchsplanung	4-1
4.1.2	Ermittelte Gesamtkohlenstoffkonzentrationen und –frachten	4-2
4.1.2.1	Vorbemerkung	4-2
4.1.2.2	Variante Propangas-3 Belüftungsfelder	4-2
4.1.2.3	Variante Propangas-3 Belüftungsfelder-Gesamt-C _{org.} -Erhöhung	4-4
4.1.2.4	Variante Propangas-5 Belüftungsfelder	4-6
4.1.2.5	Variante Biogas	4-8
4.1.3	Ermittelte Lachgaskonzentrationen und –frachten	4-8
4.1.4	Zusammenfassung der Gesamt-C _{org.} - und N ₂ O-Messungen	4-9
4.2	Geruchsmessungen	4-12
4.2.1	Ergebnisse des Vorhabens	4-12
4.2.2	Zusammenfassung der Geruchsmessungen und Empfehlungen	4-22
4.3	Messung der Stickoxid-, Lachgas-, Schwefelwasserstoff- und Schwefeldioxidemissionen der RABA Bassum (Verfasser: GEWITRA)	4-24
4.3.1	Einleitung und Aufgabenstellung	4-24
4.3.2	Probenahmestellen	4-24

4.3.3	Ergebnisse	4-24
4.3.3.1	Dosierung von NH ₃ in Umgebungsluft bei Propanbetrieb der VocsiBox [®]	4-25
4.3.3.2	Dosierung von NH ₃ in Rohgas der RABA bei Propanbetrieb der VocsiBox [®]	4-26
4.3.3.3	Dosierung von NH ₃ in Rohgas der RABA bei Biogasbetrieb der VocsiBox [®]	4-28
4.3.3.4	Dosierung von NH ₃ in Umgebungsluft bei Biogasbetrieb der VocsiBox [®]	4-30
4.3.3.5	Dosierung von H ₂ S in Rohgas der RABA bei Propanbetrieb der VocsiBox [®]	4-31
4.3.3.6	Dosierung von H ₂ S in Rohgas der RABA bei Biogasbetrieb der VocsiBox [®]	4-32
4.3.3.7	Dosierung von NH ₃ und H ₂ S in Rohgas der RABA bei Propanbetrieb der VocsiBox [®]	4-34
4.3.3.8	Dosierung von H ₂ S und NH ₃ in Rohgas der RABA bei Biogasbetrieb der VocsiBox [®]	4-35
4.3.3.9	Dosierung von H ₂ S und NH ₃ in Umgebungsluft bei Propanbetrieb der VocsiBox [®]	4-36
4.3.4	Zusammenfassung der Dosierversuche	4-37
4.4	Sonstige Abluftinhaltsstoffe	4-39
4.4.1	Allgemeines	4-39
4.4.2	Staub und gasförmige anorganische Abluftinhaltsstoffe	4-39
4.4.3	Metalle	4-40
4.4.4	BTXE und Aldehyde/Ketone	4-43
4.4.5	Dioxin-/Furanbestimmung	4-44
4.4.6	Keime	4-46
4.4.7	Siloxanbestimmung	4-47
4.5	Laborrotte	4-48
4.5.1	Rahmenbedingungen	4-48
4.5.1.1	Versuchsablauf	4-48
4.5.1.2	Untersuchtes Material	4-49
4.5.2	Durchgeführte Versuche	4-50
4.5.2.1	Berechnungsgrundlage für die Abbaugrade von Feucht- und Trockensubstanz	4-50
4.5.2.2	Versuchsreihe 1	4-50
4.5.2.3	Versuchsreihe 2	4-52
4.5.2.4	Versuchsreihe 3	4-54
4.5.2.5	Einzelversuch	4-56
4.5.3	Ergebnisse und Auswertung	4-58
4.5.3.1	Grundlagen der AT ₄ -Bewertung	4-58
4.5.3.2	Abbauleistung Laborrotte	4-58

4.5.3.3	Abbaubeiwerte der Versuche	4-59
4.5.3.4	Methanbildung	4-64
4.5.4	Aussagen auf der Basis der Laborergebnisse	4-65
4.6	Großtechnische Containerrotte (Schaumburg)	4-67
4.6.1	Rotteversuch Schaumburg: 13 Vol.-% Sauerstoff in der Abluft	4-67
4.6.2	Rotteversuch Schaumburg: 16 Vol.-% Sauerstoff in der Abluft	4-71
4.6.3	Organische Kohlenstoffemission im Rotteabgas	4-74
4.6.3.1	Vorbemerkung	4-74
4.6.3.2	Gesamtkohlenstoff- und Methanmessungen im Rohgas der Containerrotte	4-76
4.6.4	Lachgas-, Ammoniak- und Siloxanmessungen im Rohgas	4-80
4.6.5	Zusammenfassung der Emissionsmessergebnisse bei der Containerrotte Schaumburg	4-83
4.7	Projektteil Haase Energietechnik (Verfasser: Haase Energietechnik AG)	4-84
4.7.1	Umsetzung der Projektziele für das BMBF-Teilvorhaben 1: Verfahrenstechnische Überprüfung der Anlagenkonzeption	4-84
4.7.2	Kostenbetrachtung	4-86
4.7.2.1	MBA-Abluftbehandlung	4-86
4.7.2.2	Kostenübersicht	4-89
5	Fazit und Empfehlungen	5-1
5.1	Zusammenfassung	5-1
5.2	Emissionsmessungen	5-1
5.2.1	Wesentliche Erkenntnisse	5-1
5.2.2	Handlungs-/Forschungsbedarf	5-4
5.3	Groß- und labortechnische Rotteversuche	5-5
5.3.1	Wesentliche Erkenntnisse	5-5
5.3.2	Empfehlung für die Rottesteuerung und Rottekonzepte	5-6
5.4	Auswirkungen auf MBA-Konzepte	5-6
6	Literaturverzeichnis	6-1
7	Anhang	7-1
7.1	Anhang – Ergebnisse der Laborrotteversuche	7-1
7.1.1	AT ₄ -Verläufe	7-1
7.1.2	Standardabweichung der Analyseergebnisse	7-7
7.1.3	Methanbildung	7-9

Abkürzungsverzeichnis

<u>Symbol</u>	<u>Bedeutung</u>
a	Jahr
AbfAbIV	Abfallablagerungsverordnung
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
AWG	Abfallwirtschaftsgesellschaft
AWS	Abfallwirtschaftsgesellschaft des Landkreises Schaumburg
Bh	Betriebsstunden
BHKW	Blockheizkraftwerk
BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
BMLFUW	Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Österreich)
BMU	Bundesumweltministerium
BTXE	Kurzbezeichnung für Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol
CH ₄	Chemische Formel für Methan
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
CO	Chemische Formel für Kohlenmonoxid
CO ₂	Chemische Formel für Kohlendioxid
Fa.	Firma
F/CKW	Fluorierte und chlorierte Kohlenwasserstoffe
Fe	Chemisches Zeichen für Eisen
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Gramm
GE	Geruchseinheit
Ges.-C _{org.}	Summe organischer Kohlenstoffkomponenten
Gesamt-C _{org.}	Summe organischer Kohlenstoffkomponenten
GV ₀	Glühverlust (Versuchsbeginn)
GV _e	Glühverlust (Versuchsende)
h	Stunde
HCl	Chemische Formel für Chlorwasserstoff
HCN	Chemische Formel für Cyanwasserstoff
HF	Chemische Formel für Fluorwasserstoff
H ₂ S	Chemische Formel für Schwefelwasserstoff

hwr	heizwertreich
i.w.	im wesentlichen
kg	Kilogramm
LARA	Luft-Aufbereitungs- und Reinigungs-Anlage
m ³	Kubikmeter
MBA	Mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage
MBV	Mechanisch-biologische Vorbehandlungsanlage
mg	Milligramm
Mg	Mega-Gramm (entspricht Tonne)
Mg _{Abfall}	Mega-Gramm (entspricht Tonne) Abfall
Mg _{MBA-Input}	Mega-Gramm (entspricht Tonne) Abfallinput in die MBA-Anlage
Mg _{Rotte-Input}	Mega-Gramm (entspricht Tonne) Rotteinput
mm	Millimeter
MVA	Müllverbrennungsanlage
ng TE	Nanogramm toxikologische Äquivalente (Äquivalenzfaktoren sind in der entsprechenden BImSchV fixiert)
NH ₃	Chemische Formel für Ammoniak
Nm ³	Normkubikmeter
NMVOG	Non methane volatile organic carbon (Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe)
NO	Chemische Formel für Stickstoffmonoxid
N ₂ O	Chemische Formel für Distickstoffmonoxid (Lachgas)
NO ₂	Chemische Formel für Stickstoffdioxid
NO _x	Chemische Formel für Summe aller Stickoxide
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine / -furane
RABA	Restabfallbehandlungsanlage
RTO	Regenerative thermische Oxidation
SO ₂	Chemische Formel für Schwefeldioxid
TA Luft ⁰²	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (vom 24.07.2002)
TA Luft ⁸⁶	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (vom 27.02.1986)
TASi	Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (TA Siedlungsabfall)
TRO	Thermisch-regenerative Oxidation (entspricht RTO)
TS	Trockensubstanz
TÜV	Technischer Überwachungsverein
u.a.	unter anderem

UBA	Umweltbundesamt
VDI	Verband Deutscher Ingenieure
VOC	Volatile organic carbon (flüchtige Kohlenwasserstoffe)
WG ₀	Wassergehalt (Versuchsbeginn)
WG _e	Wassergehalt (Versuchsende)
zzgl.	zuzüglich
µg	Mikrogramm

3 Mess- und Analyseverfahren

3.1 Messtechnik für kontinuierliche Messungen an der VocsiBox[®] und Laborrotte (ISAH)

3.1.1 Gesamtkohlenstoffanalysator (FID)

Die Gesamtkohlenstoffmessung war im Dauereinsatz an der VocsiBox[®]. Sie diente zum einen der Funktionsprüfung und -optimierung der RTO als auch in den entsprechenden Messperioden der Emissionsüberwachung.

Hersteller	Bernath Atomic
Modell	3006
Brenngas	reiner Wasserstoff
Temperatur der Analysenkammer	60...240°C
Optische Messwertanzeige	analoges Messinstrument mit Spiegelskala
Messbereich	1 ppm bis 10vol%
Nachweisgrenze	< 1,5% vom Messbereich-Endwert, kleinster Wert 15 ppb C ₃ H ₈
Signalanstiegszeit (90%)	< 1,5 sec.
Reproduzierbarkeit	20-300
Messgas	
Druckbereich	atmosphärisch, ±100hPa
Temperatur	0...240°C am Messgaseingang des Analysators
Durchfluss	ca. 1,2 l/min

Ebenfalls im Einsatz befanden sich bis zu zwei FID der Modellreihe 3005 (Firma Bernath Atomic, Wennigsen) als Leihgabe des NLÖ (Hannover).

3.1.2 Gasanalyse der Laborrotte (NDIR)

Bezeichnung	Gasanalysator
Baureihe	S700
Firma	Maihak
Messkomponenten	CO ₂ , CH ₄ , O ₂
Messprinzip CO ₂ , CH ₄	NDIR
Messprinzip O ₂	paramagnetische Sauerstoffmesszelle, thermostatisiert
Messbereiche:	
CO ₂	0...100% und 0...25%
CH ₄	0...80% und 0...10%
O ₂	0...100% und 0...21%
Gastemperatur	konstant im Bereich 0...45°C
Volumenstrom	konstant im Bereich 5...100l/min

3.1.3 Messung einzelner Komponenten im Abgasstrom der VocsiBox[®] (FTIR)

Bezeichnung	Spektrometer Midac 2010
Auflösung	0,5cm

Detektor DTGS
 mittlerer IR-Bereich

Auswertungssoftware: Midac Autoquant 1 und Grams 321

Gaszellen:

- 10m Langweggaszelle aus Borosilikatglas mit SS Ventilen und Fittings und 14" Swagelok Fittings optional mit Heizung (MRSJ-2L710m bis 150 °C)
- 10 cm Edelstahl-Gaszelle zur Transmissionsmessung von höheren Konzentrationen

3.2 Allgemeine Emissionsmessungen der Firma TÜV Nord (Hannover)

3.2.1 Toxische Staubinhaltsstoffe Schwermetalle und PCDD/F

<u>Messkomponente:</u>	Schwermetalle (filtergebunden und filtergänglich)
Messverfahren/VDI-Richtlinie:	Staubmessung in Anlehnung an VDI-Richtlinie 20066 Bl. 7 mit nachfolgender Aufbereitung und Analyse der Metalle aus dem abgeschiedenen Staub. Absorption der filtergängigen Metalle aus einem iso-kinetisch abgesaugten Teilvolumenstrom gemäß VDI-Richtlinie 3868 Bl. 1 und VDI 3868 Bl. 2 (Entwurf)
Geräte für die Probenahme:	
Entnahmesonde:	Isokinetische Probenahme mit 1m elektrisch beheizter Titansonde der Fa. Gothe und Partikelabscheidung auf Planfilter Ø 50 mm der Fa. Whatman in beheiztem Gehäuse.
Gaspumpe:	Desaga GS 312
Eingesetzte Sorptionsmittel nach Art und Menge:	
für SM (außer Hg):	3 Frittenwaschflaschen mit jeweils ca. 40 ml Absorptionslösung aus HNO ₃ /H ₂ O ₂ -Absorptionslösung
für Hg:	ca. 2 x 40 ml KMnO ₄ /H ₂ SO ₄
Sorptionsmittelgefäße:	
für SM-e (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Th, V, Zn):	Absorptionslösung in drei in Reihe geschalteten Gaswaschflaschen
für Hg:	zwei in Reihe geschaltete Gaswaschflaschen

3.2.2 Sonstige Messkomponenten

Die Messungen der Metalle (außer Hg) erfolgten gemäß VDI-Richtlinie 3868, Bl. 1. Ein Teilgasstrom passiert einen Quarzfaserfilter. Ein Teil des so gefilterten Teilgasstroms wird anschließend durch 3 Absorptionslösungen (Frittenwaschflaschen) geleitet.

Die auf dem Filmmaterial anhaftenden partikelgebundenen Metalle wurden nasschemisch aufgeschlossen und atomspektroskopisch quantifiziert. Der in den Absorptionslösungen enthaltene filtergängige Anteil der Metalle wurde ebenfalls chemisch aufgeschlossen und atomspektrometrisch quantifiziert. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Teilgasvolumina wurden die

Konzentrationen an partikelgebundenen und filtergängigen Metallen errechnet und als Summenwert zusammengefasst.

Hg-Bestimmung:

Staubmessung in Anlehnung an VDI-Richtlinie 2066/7 mit nachfolgender Aufbereitung und Analyse des Quecksilberanteils aus dem abgeschiedenen Staub. Absorption des filtergängigen Anteils aus einem isokinetisch abgesaugten Teilvolumenstrom gemäß VDI-Richtlinie 3868/2 (Entwurf).

Analysengeräte:

für SM-e (außer Hg):	Atomabsorptionsspektrometer (G-AAS) mit Zeeman-Untergrundkorrektur
Hersteller/Typ:	Fa. Perkin Elmer, Modell Z 3030
für Hg:	AAS-Kaltdampfverfahren Atomabsorptionsspektrometrie (Hydridtechnik) bei 253,7 nm
Gerät:	Perkin-Elmer, Modell 2100

Verfahrenskenngrößen und Maßnahme zur Qualitätssicherung

Verfahrenskenngrößen:

siehe VDI 3868, Bl. 1 und DIN EN 13221 (Entwurf). Die gasführenden Teile des Probenahme-systems wurden nach jedem beprobten Betriebszustand gespült.

Nachweisgrenzen (bei 6 m³ Probenahmevervolumen):

Cadmium	(Cd)	0,000003	mg/m ³
Thallium	(Th)	0,00003	mg/m ³
Quecksilber	(Hg)	0,000002	mg/m ³
Antimon	(Sb)	0,00002	mg/m ³
Arsen	(As)	0,00002	mg/m ³
Blei	(Pb)	0,002	mg/m ³
Chrom	(Cr)	0,0002	mg/m ³
Kobalt	(Co)	0,0003	mg/m ³
Kupfer	(Cu)	0,0003	mg/m ³
Mangan	(Mn)	0,0002	mg/m ³
Nickel	(Ni)	0,0003	mg/m ³
Vanadium	(V)	0,0002	mg/m ³
Zinn	(Sn)	0,00002	mg/m ³

Messobjekt: PCDD/F

Messverfahren/VDI-Richtlinie: Die Probenahme der PCDF/D erfolgte in Anlehnung an die DIN-EN 1948 Teil 1 (gekühlte Sonde Methode).

Geräte für die Probenahme:

Die Sonden waren auf einer Länge von 1,0 m gekühlt.

Im Einzelnen bestand die Apparatur aus folgenden Teilen:

- Sonde: Ansaugdüse, Krümmer und Verlängerung aus Titan, wassergekühltes Absaugrohr mit Insert aus Quarzglas versehen.
- Intensivkühler

- Kondensatkolben
- Glaskartusche mit XAD-2Harz/Planfilter und erneut XAD-2-Harz
- Trockenturm mit Blaugel
- korrosionsgeschützte Pumpe
- korrosionsgeschützte Gasuhr

Vor der Probenahme wurde die Probenahmeapparatur mit PCDF/D Standards gespikt, die folgende Kongenere enthielten (Probenahmestandards):

$^{13}\text{C}_{12}$ -12378-PentaCDF

$^{13}\text{C}_{12}$ -123789-HexaCDF

$^{13}\text{C}_{12}$ -1234789-HeptaCDF

Eingesetzte Sorptionsmittel

nach Art und Menge:

Pro Probenahme wurden ca. 160 ml speziell vorgereinigtes und konditioniertes XAD-2-Harz eingesetzt.

Sorptionsmittelgefäße:

Es wurden Kartuschen eingesetzt, deren Volumen durch einen Planfilter in zwei Teile geteilt ist. In die Teilvolumina wurde (unter Laborbedingungen) jeweils XAD-2-Harz eingefüllt.

Die Analyse erfolgt gem. DIN EN 1948/2,3. Die Abgasproben wurden für die Analytik wie folgt aufgearbeitet:

Probenahmesonde:

- Spülen der Glasteile

Kondensat:

- Flüssig/Flüssig-Extraktion mit Toluol (3-fach)
- über Natriumsulfat getrocknet, eingengt, mit Toluol wieder aufgenommen

Filter:

- Überführung der Quarzwatte und des Planfilters in die XAD-Kartusche
- Zugabe von PCDF/D Standards (^{13}C -markiert)

XAD-Kartusche:

- Extraktion zusammen mit der Quarzwatte, dem XAD-2-Harz und dem Planfilter im Soxhlet mit Toluol (20 h)
- eingengt, mit Toluol wieder aufgenommen

Analytische Bestimmung:

Zur Analyse wird der Gaschromatograph HP 5890, gekoppelt mit dem MAT 95 der Firma Finnigan eingesetzt.

Nachweisgrenzen, Messunsicherheit:

Die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze der PCDF/D-Messung liegt bei 0,0001 bis 0,001 ng/m³ für die zu ermittelnden Einzelsubstanzen. Die Messunsicherheit liegt bei $\pm 15\%$ bezogen auf den I-TE-Wert.

3.3 Keime (Labor für Arbeits- und Umwelthygiene Dr. Missel, Hannover)

3.3.1 Keimmessungen mit dem Impinger

Die Keimmessungen wurden mit einem Standard-Impinger (AGI-30) durchgeführt. Diese Probenahmegeräte sind sehr gut bei hohen Luftfeuchtigkeiten, wie dies z.B. in der Abluft von Rottehallen der Fall ist, für Luftprobenahmen einsetzbar. Beim Impingement-Verfahren wird der durch Unterdruckpumpen angesaugte Luftstrom mit hoher Geschwindigkeit, die durch eine dünn ausgezogene Kapillare erzeugt wird, durch physiologische Lösungen geleitet. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Partikel im Luftstrom von über 200 km/h und der geringen Blasengröße kommt es in der Sammelflüssigkeit zu einer annähernd quantitativen Abscheidung der Partikel. Die Probenahme im Luftstrom erfolgte isokinetisch mit Sonden, d.h. die Ansauggeschwindigkeit an der Sammelöffnung wurde der Strömungsgeschwindigkeit der Luft im Rohr angepasst. Als Sammelmedium wurden 50 ml sterile NaCl-Lösung (0,9 %) verwendet. Die Probenahmedauer betrug zwischen 10 und 60 Minuten, die Ansaugrate betrug 10,5 l/min (24.04.) bzw. 11,5 l/min (30.05. und 19.07.2001).

3.3.2 Untersuchte Mikroorganismen

Das Keimspektrum in der Abluft in biologischen Abfallbehandlungsanlagen ist sehr variabel. Dies liegt daran, dass sich das Keimspektrum im Abfall im Laufe der Verrottung laufend verändert. So herrscht im frischen Abfall eine äußerst heterogen zusammengesetzte mesophile Schimmelpilz- und Bakterienflora vor, darunter auch pathogene Arten wie z.B. Fäkalstreptococci. Mit zunehmender Selbsterhitzung während des Abbaus der leichter verwertbaren energiereichen Nährstoffe werden pathogene nicht-sporenbildende Bakterien weitestgehend abgetötet. Bei zunehmender Erhitzung des organischen Materials vermindert sich die Zahl mesophiler Mikroorganismen weiter. Die Mikroorganismenpopulation verschiebt sich hierbei über eine thermotolerante Mikroorganismenflora zu einer thermophilen Flora mit überwiegend thermophilen Actinomyceten, den typischen Mikroorganismen der Hauptrotte. Durch die hohe Temperatur von bis zu 80 °C kommt es zur Selbstabtötung der thermophilen Actinomyceten und zu einer Hygienisierung des Abfalls. Der sich abkühlende Abfall wird anschließend wieder von mesophilen Schimmelpilzen und Bakterien, hierbei vor allem Actinomyceten, besiedelt (Missel, 1999).

Am ersten Probenahmetag wurde ein Teilstrom der Abluft der Rottefelder 1 und 2 durch den Reaktor geleitet, wobei der Belüftungsmodus der Rottehallenlüftung auf Saugbelüftung eingestellt war. Bei der Planung der Messungen am ersten Probenahmetag erschienen aufgrund der beschriebenen Dominanz des Mikroorganismenspektrums in den selbsterhitztem Abfällen daher Messungen auf luftgetragene Schimmelpilze und thermophile Actinomyceten sinnvoll. Diese Parameter erwiesen sich in der Messpraxis zudem für die Überprüfung des Wirkungsgrads emissionsmindernder Maßnahmen sehr gut geeignet, weil der Nachweis aus Luft wegen der relativen Unempfindlichkeit dieser Mikroorganismen gegenüber Stressfaktoren wie Trockenheit, Strahlung oder Scherkräften mit vergleichsweise hoher Genauigkeit erfolgt. Daher kann bei

Untersuchungen auf diese Mikroorganismen bereits mit mäßig hohem analytischen Aufwand relativ gut belastbares Datenmaterial gesammelt werden.

Am 2. und 3. Probenahmetag wurde der Reaktor von der Abluft aus allen fünf Rottefeldern durchströmt. Da die thermophile Rottephase bei der Mehrzahl der Felder noch nicht bzw. bereits durchlaufen war, konzentrierte sich die mikrobiologische Analytik bei diesen Versuchen auf mesophile Mikroorganismen-Spezies.

Zusätzlich zu den Untersuchungen auf Schimmelpilze und Actinomyceten wurden bei allen Versuchen die Konzentrationen an mesophilen Gesamt-Bakterien im Roh- und Reingas bestimmt.

3.3.3 Keimzahlbestimmung

Für die Kultivierung der Schimmelpilze wurde DG 18-Agar (Oxoid) als Nährmedium verwendet, die Thermophilen Actinomyceten wurden auf Glycerin-Arginin-Agar und die Gesamt-Bakterien auf Caseinpepton-Agar kultiviert. Die Bebrütung der Schimmelpilze erfolgte bei 25 °C und die der thermophilen Actinomyceten bei 50 °C. Die Bakterien und die mesophilen Actinomyceten wurden bei 32 °C kultiviert.

Ein großer Nachteil der Keimsammlung mit dem Impinger ist in der relativ hohen unteren Nachweisgrenze bei der Keimzahlbestimmung zu sehen, die aus dem großen Volumen der Sammellösung (50 ml) resultiert. Von der Sammellösung kann nur ein geringer Teil auf Nährmedien ausplattiert werden. In der Regel werden 0,1 oder 0,2 ml je Agarplatte ausgespatelt. Bei niedrigen Keimkonzentrationen in der Sammellösung kann die untere Nachweisgrenze durch Ausplattieren von 1 ml Lösung, die auf drei Agarplatten verteilt wird, herabgesetzt werden.

Eine erhebliche Herabsetzung der unteren Nachweisgrenze durch Verlängerung der Probenahmezeiten ist bei Impinger-Messungen meist nicht möglich, da mit dem resultierenden Verlust an Sammellösung durch Verdunstung ein nachlassender Erfassungsgrad für luftgetragene Mikroorganismen verbunden ist. Zudem steigen die Verluste an gesammelten Mikroorganismen bei langen Probenahmezeiten durch Scherkräfte oder Anreicherung toxisch wirkender Substanzen in den Sammellösungen (z.B. Ammoniak) an.

In der Praxis hat sich gezeigt, dass die Probenahmezeiten bei Messungen mit dem Impinger 60 Minuten nicht überschreiten sollten. Bei Ausplattieren von 1 ml Sammellösung, z.B. von Messungen in gering belasteter Luft, ergibt sich bei einer 60-minütigen Probenahme noch eine untere Nachweisgrenze von etwa 400 KBE/m³.

3.4 Bestimmung der Geruchsemissionen

3.4.1 Allgemeines

Die Untersuchungen zur Geruchsemission umfassten Geruchsmessungen an der Emissionsquelle, wie sie von der 30. BImSchV und auch in der neuen TA Luft⁰² gefordert werden. Hiermit soll Immissionsschutz durch Emissionsbegrenzung erreicht werden. Aufgrund der Diskussionen im Zusammenhang mit der Geruchsmessung wird im folgenden kurz auf die Geruchsmessung und Messmethoden im Allgemeinen sowie auf Geruchsemissionen einzelner Abluftreinigungstechniken eingegangen.

Die Durchführung von Geruchsmessungen wird durch mehrere Regelwerke vorgegeben. Hierbei wird die VDI-Norm 3881 für die Bestimmung von Geruchsemissionen und die Geruchsimmissionsrichtlinie (GIRL) i.d.R. für die Bestimmung von Geruchsimmissionen herangezogen. Derzeit bereitet die EU eine neue EU-Norm vor, um einheitliche Qualitätsstandards bei der Geruchsmessung durchzusetzen.

3.4.2 Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration durch Olfaktometrie

Die Olfaktometrie ist ein wirkungsbezogenes Messverfahren zur Geruchsmessung mit dem Ziel, den Grad der Belästigung durch die Geruchseinwirkung abzuschätzen. Als Sensor wird die menschliche Nase verwendet, da der Geruchssinn auf viele chemische Substanzen unterschiedlich reagiert und sehr empfindlich ist. Aufgrund der individuell unterschiedlichen Geruchsempfindungen der Menschen werden zusätzlich zu allgemeinen Auswahlkriterien, wie beispielsweise das Alter (der Proband sollte nach VDI 3881 zwischen 18 und 50 Jahre alt sein), die Probanden vor den Messungen mit n-Butanol und Schwefelwasserstoff auf ihr Riechvermögen und damit ihre Eignung getestet. Als alternative Geruchsmessmethode wurden auch sog. elektronische Nasen entwickelt (s. Kap. 3.4.5). Diese können bei bestimmten Messaufgaben vergleichbare Ergebnisse erzielen.

Bei der Olfaktometrie wird einem konstanten, geruchslosen Luftstrom über einen Strömungsmesser ein geruchsbelasteter Gasstrom in steigender Konzentration zugeführt. Das entstehende Gasgemisch wird einer bestimmten Anzahl Probanden (nach VDI 3881, Blatt 1: für vergleichende Messungen mindestens vier, für grundlegende Messungen mindestens acht) im Wechsel mit geruchsneutraler Luft, über Nasenmasken angeboten. Die Probanden haben dabei keine Kenntnis darüber, welche Probe ihnen gerade vorgestellt wird.

Um die persönliche Geruchsschwelle zu bestimmen, muss jeder Proband bei jeder Veränderung der Konzentration die Entscheidung "es riecht" / "es riecht nicht" treffen. An der Geruchsschwelle führt die Gasprobe bei 50 % der Probanden zu einem Geruchseindruck. Die Verdünnungsprozedur wird für jede Probe dreimal durchgeführt. Aus den zwölf Antworten ergibt sich, wie stark die Probe verdünnt werden muss, um im Mittel die Geruchsschwelle zu erreichen. Die Konzentration des Geruchsstoffes an der Schwelle ist per Definition 1 GE/m³, so dass aus dem Verhältnis Abluftprobe / synthetischer Luft die Geruchskonzentration in der unverdünnten Abluftprobe zurückgerechnet werden kann. Die Verdünnungszahl ist gleichzeitig die gesuchte Geruchsstoffkonzentration mit der Einheit GE/m³. Bei diesem Messverfahren wird ausschließlich die Geruchswahrnehmung berücksichtigt. Neben der Angabe der Geruchseinheiten wird häufig auch der dB_{OD}-Wert (s. Gleichung 3-1) angegeben, der die Realität der Geruchswahrnehmung widerspiegelt, indem er die Geruchsemission, vergleichbar der Lärmemission, in einen der logarithmischen Skalierung entsprechenden Wert überführt.

Definition:
$$dB_{OD} = 10 \cdot \log \left(\frac{c}{c_0} \right) = 10 \cdot \log Z_{50}$$

dB _{OD}	=	Dezibel Geruch
c	=	Konzentration der Geruchsstoffe in der Probe
c ₀	=	Konzentration an der Geruchsschwelle

Gleichung 3-1: Definition von Geruchsdezibel

Die menschliche Nase ist in der Lage, bezüglich der empfundenen Geruchsintensität etwa $\pm 3 \text{ dB}_{\text{OD}}$ (s. Gleichung 3-1) sicher zu unterscheiden, im Mittel also bei doppelter oder halber Geruchsstoffkonzentration. Nach Mannebeck (2002) liegt bei einer unterschwellig gemessenen Geruchsstoffkonzentration einer Probe von 500 GE/m^3 bei einer Messgenauigkeit von $\pm 2 \text{ dB}_{\text{OD}}$, die bei Olfaktometermessungen angestrebt wird, der wahre Wert zwischen 315 und 791 GE/m^3 . Diese Abweichung ist so klein, dass sie im Direktvergleich zweier Proben mit der Nase gerade wahrgenommen werden könnte.

Es ist daneben auch möglich, Intensitätsbestimmungen und Bestimmung der hedonischen Wirkung eines Geruches mit dem Verfahren der Olfaktometrie durchzuführen. Bei diesen Messvarianten wird die Eigenschaft und Art des Geruchs beschrieben und bewertet. Dabei ist die Geruchswirkung einer Substanzart u.a. von der Molekülgröße abhängig, dies verdeutlicht das Beispiel der zyklischen aliphatischen Ketone, deren Geruchseindruck sich von "minzig" über "camphrig" und "holzig" bis "moschus" mit zunehmender Molekülmasse verändert.

3.4.3 Geruchsintensität

Bei der olfaktometrischen Ermittlung der Geruchsintensität werden den Testriechern / Probanden überschwellige Geruchsstoffkonzentrationen in zufälliger Folge angeboten. Ziel ist eine Bewertung des Intensitätsempfindens von "nicht wahrnehmbar" bis "extrem stark" in 7 Stufen. Ergebnis ist eine Gerade im logarithmischen Maßstab, die angibt, wie schnell die Intensität einer Geruchsprobe im überschweligen Bereich ansteigt.

3.4.4 Hedonik

Angeboten werden Geruchsstoffkonzentrationen in überschwelliger Konzentrationsfolge. Abgefragt wird bei diesen Messungen der Geruchseindruck von "äußerst angenehm" bis "äußerst unangenehm" in 9 Stufen.

3.4.5 Elektronische Nasen

Elektronische Nasen sind Olfaktometer, bei denen nicht die menschliche Nase sondern elektronische Sensoren die Geruchserfassung realisieren. Die elektronischen Gassensoren, die eine begrenzte Selektivität aufweisen, sind mit einer geeigneten Mustererkennung gekoppelt. Diese Anordnung ist in der Lage, einfache und komplexe Gerüche zu identifizieren. Isoliert betrachtet eignen sich die Sensoren nur zur Detektion von Stoffgruppen und nicht für die Erkennung von Einzelsubstanzen.

Nach Heining (1998) lassen sich die Geruchseigenschaften komplexer Stoffgemische derzeit nicht aus der Analyse ihrer Einzelstoffe beschreiben. Schwierigkeiten entstehen durch die Querempfindlichkeit der Sensoren gegenüber geruchlosen Substanzen, wie z. B. Methan, Sauerstoff oder einfach nur Luftfeuchte. Somit ist es mit diesem Verfahren schwierig, Gerüche aus Prozessen mit stark wechselnden Parametern (z. B. Kompostierung) verlässlich auszuwerten.

Elektronische Olfaktometer werden hauptsächlich für die Wiedererkennung von Gerüchen und nicht für die Ermittlung von Geruchskonzentrationen verwendet. Sie finden ihren Einsatz zur Zeit in der Qualitätskontrolle, z. B. in der Messung der Zustände eines Gasraumes oder der Kontrolle der Innenluft bei der Brand – oder Gefahrstofferkennung. (Heining, 1998)

3.4.6 Problembereiche der Geruchsmessung

Es ist nicht möglich, die Wirkung eines Stoffgemisches auf das Geruchsempfinden aus den Konzentrationen der Einzelkomponenten abzuleiten. Mit technischen Sensoren müssten bis zu 200 Komponenten gemessen und ihr Zusammenwirken auf das Geruchsempfinden bewertet werden. Rückschlüsse auf die beim Menschen erzeugten Geruchseindrücke sind somit nicht möglich. Folglich kann bei der Geruchsmessung bis heute auf die menschliche Nase als Sensor nicht verzichtet werden. Wie aber bereits erwähnt, ist der Variationsbereich der menschlichen Sensorik eher als groß zu bezeichnen, wenn man im optimalen Fall von einer Schwankungsbreite von $\pm 2 \text{ dB}_{\text{od}}$ ausgeht (s.o.).

Neben dieser nicht veränderbaren Varianz im Messverfahren Olfaktometrie können weitere Faktoren die Ergebnisse der Geruchsbestimmung beeinflussen. Neben der Probenahme, der Probenlagerung sowie der Zeitspanne zwischen Probenahme und Geruchsbestimmung können auch die Vorgehensweise bei der Ermittlung der Geruchswerte und die Ausstattung des Olfaktometers das Ergebnis verändern.

Für Geruchsemissionen sind gesetzliche Grenzwerte festgeschrieben, obwohl als Wirkung die Geruchsimmission entscheidend ist. Interpretiert man den Geruch als von Menschen wahrgenommenes Unbehagen, so ist im Grunde genommen nicht entscheidend, wie viel GE in der Abluft von Abfallbehandlungsanlagen vorhanden sind, sondern wie hoch die Geruchsimmission in den umliegenden Gebieten ist. Mit dem Olfaktometer ist es jedoch nicht möglich, Messungen im Immissionsbereich durchzuführen, weil die Geruchsstoffkonzentration dort zu klein ist, und durch Wind- und Turbulenzeinflüsse starke kurzzeitige Schwankungen auftreten, die eine repräsentative Probenahme unmöglich machen. Aussagen über Immissionen lassen sich nur durch Rasterbegehungen oder mit Hilfe von Ausbreitungsrechnungen auf der Basis von olfaktometrisch gemessenen Emissionswerten treffen.

Geht man aber beim Geruch von einem echten Gefährdungspotential aus, dann müsste sicherlich der emittierte Stoff, der den Geruch hervorruft, durch aufwendige chemische Analyse gefunden werden.

3.4.6.1 Verfahren zur Geruchsminderung und –beseitigung: (Hübner, 1996)

Thermische Nachverbrennung (TNV)

Die Abgase werden bei diesem Verfahren in eine Brennkammer geleitet, die Schadstoffe werden bei ca. 600 °C oxidiert. Durch dieses Verfahren lassen sich nahezu alle Abluftarten reinigen und die zu erzielenden Grenzwerte erreichen. Die TNV wird erst ab einem Gehalt an Schadstoffen von $6\text{--}8 \text{ g(C)}/\text{m}^3$ eingesetzt. Nach der TNV lassen sich Konzentrationswerte von $600 \text{ GE}/\text{m}^3$ erreichen. Als TNV wird häufig auch die RTO-Technologie bezeichnet, die i.d.R. bei Temperaturen über 900 °C betrieben wird.

Katalytische Nachverbrennung (KNV)

Bei diesem Verfahren findet die Oxidation durch den Einsatz von Katalysatoren wesentlich schneller und bei niedrigeren Temperaturen statt. Es ist deshalb schon bei Schadstoffkonzentrationen ab $3 \text{ g(C)}/\text{m}^3$ kostengünstig einsetzbar. Es lassen sich damit Geruchsstoffkonzentrationen von etwa $600 \text{ GE}/\text{m}^3$ erreichen. Für einige thermische Aggregate werden auch Werte um $1000 \text{ GE}/\text{m}^3$ diskutiert.

Adsorption

Unter Einsatz von Aktivkohle als Sorbens werden Substanzen aus einer gasförmigen Phase an der Oberfläche der Kohle unter Einwirkung physikalischer oder chemischer Kräfte festgehalten und angereichert. Mit diesem Verfahren lassen sich bei ausreichender Desorption und rechtzeitigen Austausch gute Reinigungsleistungen und Werte von 50 – 300 GE/m³ erzielen.

Absorptions- und Waschprozesse

Bei diesen Verfahren werden wässrige und organische Waschflüssigkeiten eingesetzt, um vor allen Dingen dampf- und gasförmige Stoffe abzuscheiden und gegebenenfalls zurückzugewinnen. Es lassen sich Konzentrationen von 500 GE/m³ erreichen.

Biowäscher

Biowäscher funktionieren prinzipiell wie Absorber, zusätzlich ist eine biologische Waschwasseraufbereitung durch Mikroorganismen integriert. Die Bestandteile des Abgases müssen also nicht nur gut wasserlöslich, sondern auch durch Mikroorganismen abbaubar sein. Mit diesem Verfahren lassen sich Konzentrationen von 400 – 500 GE/m³ erreichen.

Biofilter

Hier werden organische Filtermaterialien als Sorbens eingesetzt, in deren Feuchtfilm sich die Abluftinhaltsstoffe einlagern und anschließend biologisch abgebaut werden. Auch bei diesem Verfahren ist die biologische Abbaubarkeit und Wasserlöslichkeit der Inhaltsstoffe der Abluft erforderlich. Es werden Reinigungsleistungen von 50 – 300 GE/m³ erreicht. Der Eigengeruch von Biofiltern wird hierbei mit ähnlich hohen Geruchsstoffkonzentrationen beziffert (Schön/Hübner, 1996).

3.4.7 Firma ERGO

3.4.7.1 Bestimmung der Geruchsemissionen

Messverfahren, Grundlagen des Verfahrens, VDI-Richtlinien

Die olfaktometrische Messung dient der Bestimmung unbekannter Geruchsstoffkonzentrationen, wobei der menschliche Geruchssinn als Detektor fungiert.

Die Analyse der Geruchsproben erfolgt mit Hilfe eines Olfaktometers. Hier werden bekannte Mengen an Probenluft mit bekannten Mengen an 'geruchsfreier Neutralluft' gemischt und den Probanden dargeboten, wobei zuerst hohe Verdünnungsstufen gewählt werden. Die Verdünnung wird soweit vermindert, bis die einzelnen Probanden einen Geruch wahrnehmen.

Die Geruchsstoffkonzentration der Gasprobe CG,P errechnet sich aus der Verdünnungszahl an der Geruchsschwelle Z und der Geruchsstoffkonzentration der Riechprobe CG,R.

$$CG,P = Z \times CG,R$$

Die Geruchsschwelle ist als diejenige Geruchsstoffkonzentration (auch Verdünnungszahl an der Geruchsschwelle oder Geruchszahl genannt) definiert, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,5 zu einer Geruchswahrnehmung führt, d.h. bei der das Probandenkollektiv mit einer Quote von

50 % positiv antwortet. Die Geruchsstoffkonzentration erhält an der Schwelle definitionsgemäß die Einheit 1 GE/m³ (Geruchseinheit pro Volumeneinheit).

Zur Auswertung wird für jede beurteilte Messreihe der Umschlagpunkt ZU als geometrisches Mittel aus der Verdünnung der letzten negativen und der ersten positiven Antwort ermittelt. Aus den Logarithmen der Umschlagpunkte wird der arithmetische Mittelwert M berechnet.

Das hier beschriebene Verfahren berücksichtigt die VDI-Verfahren der Richtlinie 3881, Blatt 4E, vom Dezember 1989 und Blatt 1 vom Mai 1986. Als weitere Grundlagen dienen die VDI-Richtlinien 3881, Blatt 2, vom Jan. 1987 und Blatt 3, vom Nov. 1986.

Probenahmeeinrichtung

Zur Anwendung kam die statische Probenahmetechnik mittels Beutel. Mit Hilfe eines Probenahmegerätes der Firma 'Institut für Landwirtschaftliche Verfahrenstechnik der Universität Kiel', wurde dem zu beurteilenden Abgas ein Teilstrom über eine Probenahmeleitung aus PTFE entnommen und über eine Edelstahlhülse in einen geruchsneutralen Schlauchbeutel der Firma Melitta, Best.-Nr. 1-3000-61, geleitet.

Olfaktometer

Bei dem eingesetzten Olfaktometer handelt es sich um das Fabrikat/Typ: TO6-SIH, System Mannebeck.

Kommerzielles Olfaktometer

Fabrikat	Institut f. Landwirtschaftl. Verfahrenstechnik Kiel Dr. Mannebeck
Typ	TO 6 – SIH
Baujahr	1993
Bezeichnung	--
Seriennummer	50023
Verdünnungsprinzip	Gasstrahlpumpen
Integrierte Vorverdünnung	Ja
Regelmechanismus der Volumenströme	Manuell über Durchflussmesser
Optische Kontrolle der Verdünnungsstufeneinstellung	Ja
Überschussauslaß für Probenluft	Ja
Anzahl der Ausgänge für Riechproben	4
Anzahl Probanden, die gleichzeitig am Gerät arbeiten	4
Gestaltung des Olfaktometerausgangs	
Riechrohr, Durchmesser	8 mm
Maske (Material: PTFE)	Ja
Volumenstrom der Riechprobe	1,25 m ³ /h/Proband
Größte einstellbare Verdünnungszahl ohne/mit Vorverdünnung	1048 / 32768
Kleinste einstellbare Verdünnungszahl ohne/mit Vorverdünnung	4 / 128
Standardabweichung der Einstellung der Verdünnungsstufen	< 15 %
Datum der letzten Kalibrierung des Gerätes	32. KW 1999
Befeuchtungseinrichtung für Neutralluft	Nein

Befeuchtungseinrichtung für Riechprobe Nein
 Ansprechzeit < 1 sec.
 Einstellzeit < 1,5 sec.
 Die Neutralluftversorgung erfolgte mittels Kompressor mit nachgeschalteter Reinigungsstufe.

Beschreibung des Probandenkollektives nach VDI 3881, Bl. 4

Die Messungen wurden mit 4 Probanden im Büro der ERGO vorgenommen.

Proband	Alter	Geschlecht	Raucher	Mittlerer Geruchsschwellenwert mit Standardgeruchsstoff		Datum
				n-Butanol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	H ₂ S [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
1	27	weiblich	nein	147,1	0,8	13.12.01
2	31	weiblich	nein	196,1	1,4	13.12.01
3	35	männlich	nein	247,1	1,0	13.12.01
4	32	männlich	nein	185,5	1,2	13.12.01
Mittlere Geruchsschwelle des Probandenkollektives				194	1,1	

Die Geruchsschwellen lagen im Bereich der in der GIRL angegebenen Vergleichbarkeitskriterien für n-Butanol von 60 - 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und H₂S von 0,7 – 2,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Geruchsschwellen wurden am Tag der Analyse überprüft.

Beurteilung der Proben

Die Beurteilung der Proben erfolgte nach der Probenahme am gleichen Tag in einem Besprechungsraum der RABA in Bassum.

Angaben zum Aufstellungsort des Olfaktometers

Datum	13.12.01
Ort (z.B. Laborwagen, Laborraum)	Besprechungsraum
Umgebungs-/Raumtemperatur	20°C
Rel. Luftfeuchte	25 %
Besondere Bemerkungen: (z.B. über äußere Einflüsse auf dem Messort durch Geräusche, Gerüche, Erschütterungen)	Keine

Es war keine zusätzliche Probenkonditionierung erforderlich.

Anzahl der Messreihen:

Es wurden 3 Messreihen pro Probe und Proband durchgeführt.

Darbietungszeiten:

Die Darbietungszeit einer Verdünnungsstufe beträgt jeweils ca. 2,2 sec..

Pausenzeiten des Probandenkollektives:

Die Pausenzeit zwischen zwei Riechvorgängen betrug mindestens 1 Minute. Die Pausen zwischen zwei Proben betrug mindestens 3 Minuten.

3.4.8 Firma Öko-Control

3.4.8.1 Ermittlung der Abgasrandbedingungen

Strömungsgeschwindigkeit

Prandtl'sches Staurohr in Verbindung mit Feinstdifferenzdruckmesser,

Fabrikat/Typ: Fa. Ahlborn, THERM 2295- 2B

Die Messungen erfolgen temperaturkompensiert. Zusätzlich erfolgen folgende Korrekturen:

Korrektur des Einflusses des absoluten Luftdrucks

Feuchtekorrektur

Korrektur über Gaszusammensetzung

Statischer Druck

Manometer nach 3.1.1 unter Berücksichtigung der entsprechenden Anschlüsse

Luftdruck in Höhe der Messstelle

Temperaturkompensiertes Präzisions-Dosenbarometer

Fabrikat / Typ: Typ 102 Fa. Fischer

Messbereich [hPa]: 920 – 1050

Letzte Überprüfung/Kalibrierung: Januar 2001

Abgastemperatur

Temperaturmessgerät

Fabrikat / Typ: THERM 2295-2B der Fa. Ahlborn

Messbereich -50 - 800 [°C]:

Gas- und dampfförmige Emissionen

entfällt

Partikelförmige Emissionen

entfällt

3.4.8.2 Geruchsemissionen

Messverfahren, Grundlage des Verfahrens, VDI-Richtlinie

Bestimmung von Geruchsstoffen nach VDI-Richtlinien 3881 Blatt 1, 2 und 4 E und 3882 Blatt 1 E

Probenahmeeinrichtung

Probenahme

Art :	Statische Probenahme
Sonde:	Borosilikatglas
Partikelfilter:	Quarzwattefilter
Probenahmeeinrichtung:	Polyesterschläuche (PET), Melitta, Beuteltülle aus Edelstahl
Abstand Ansaugöffnung-Probenahmeeinrichtung:	ca. 500 mm
Beteiligung Fremdlabor:	nein

Die Geruchsstoffprobe wird mittels eines Probenahmetopfes aus durchsichtigem Polyacryl in den Probenahmebeutel gezogen. Dazu wird der Topf mit einer Pumpe evakuiert. Hierdurch wird ein Druckabfall im Topf und das Einströmen des Probengases in den Probenahmebeutel bewirkt. Nach der Probenahme wird der Beutel mit einem Siliconstopfen verschlossen.

Olfaktometer der Firma öko-control

Die Geruchsstoffkonzentration des Probengases wird durch Verdünnung mit Neutralluft, geruchsfrei aufbereitete Außenluft bis zur Geruchsschwelle bestimmt.

Die geruchsfrei aufbereitete Außenluft wurde mit Hilfe folgender Komponenten erzeugt:

Vorfilter

Kaeser Kompressor KCT 190

Trockner mit Feinfilter 1/1050-X

Aktivkohlefilter 1/1050-A

Reduzierventil - PTFE-Schlauch - Olfaktometer

Beim Kompressorbetrieb wird im Olfaktometer ein weiteres Aktivkohlefilter mit nachgeschaltetem Feinfilter in den Gasweg der Neutralluft geschaltet.

Die Verdünnung wird in einem dynamischen Olfaktometer hergestellt und den Riechprobenehmern (Probanden) über Atemmasken angeboten.

Eine Vorverdünnung der Proben mit Neutralluft bei der Probenahme erfolgte nicht. Der Vormischer am Olfaktometer wurde bei Bedarf eingeschaltet.

Aus dem Verhältnis der Volumenströme von Geruchsstoffprobe und Neutralluft bei Erreichen der Geruchsschwelle ergibt sich die Geruchsstoffkonzentration der untersuchten Probe.

Technische Daten Olfaktometer

Fabrikat:	Mannebeck
Typ:	TO 6 SIH
Baujahr:	1991

Verdünnungsprinzip:

Integrierte Vorverdünnung:	ja
Regelmechanismus der Volumenströme:	manuell
Optische Kontrolle der Verdünnungsstufeneinstellung:	SDM
Überschussauslass für Probenluft:	ja
Anzahl der Ausgänge für Riechproben:	4

Anzahl der Probanden, die gleichzeitig am Gerät arbeiten: 4
 Atemfrequenzvorgabe: 4,4 s je Zyklus

Gestaltung des Olfaktometersausganges:

Durchmesser der Nasenmaske: 55 mm
 Maske: V 2 A – Stahl
 Volumenstrom der Riechproben je Proband: 1,25 m³/h
 Standardabweichung der Einstellung der Verdünnungsstufen: n. b.
 Datum der letzten Kalibrierung des Gerätes: Jan. 2002
 Auswertung: intern, mit Sharp PC 1446
 Befeuchtungseinrichtung für Neutralluft: Nein
 Befeuchtungseinrichtung für Riechprobe: nein
 Ansprechzeit: < 1 s
 Einstellzeit: < 1 s

3.4.8.3 Beschreibung des Probandenkollektives

Die Probanden waren nicht an der Probenahme beteiligt.

Proband	Geburtsjahr	Geschlecht	Geruchsschwellenwert c_m in g/m ³	Stoff	letzte Überprüfung
Sk	1962	w	2,06	H ₂ S	05.12.2001
Ne	1977	m	2,31	H ₂ S	05.12.2001
Lo	1978	w	2,59	H ₂ S	05.12.2001
Ge	1961	w	2,59	H ₂ S	05.12.2001
H ₂ S - Konzentration im Prüfgas				143 mg/m ³	
Geruchsschwellenkonzentration für H ₂ S nach GIRL				0,7 – 2,8 µg/m ³	
Kurzzeitwiederholbarkeit				2,38 µg/m ³	
Langzeitwiederholbarkeit				2,08 µg/m ³	

Proband	Geburtsjahr	Geschlecht	Geruchsschwellenwert c_m in g/m^3	Stoff	letzte Überprüfung
Sk	1962	w	158	n-Butanol	05.12.2001
Ne	1977	m	199	n-Butanol	05.12.2001
Lo	1978	w	158	n-Butanol	05.12.2001
Ge	1961	w	199	n-Butanol	05.12.2001
n-Butanol - Konzentration im Prüfgas				171 mg/m^3	
Geruchsschwellenkonzentration für n-Butanol nach GIRL				60 – 250 $\mu g/m^3$	
Kurzzeitwiederholbarkeit				177 $\mu g/m^3$	
Langzeitwiederholbarkeit				161 $\mu g/m^3$	

Proband	Geburtsjahr	Geschlecht	Geruchsschwellenwert c_m in g/m^3	Stoff	letzte Überprüfung
Gu	1961	w	2,18	H ₂ S	11.12.2001
Sch	1955	m	2,75	H ₂ S	11.12.2001
Lo	1978	w	2,45	H ₂ S	11.12.2001
Kü	1978	w	2,18	H ₂ S	11.12.2001
H ₂ S - Konzentration im Prüfgas				143 mg/m^3	
Geruchsschwellenkonzentration für H ₂ S nach GIRL				0,7 – 2,8 $\mu g/m^3$	
Kurzzeitwiederholbarkeit				2,38 $\mu g/m^3$	
Langzeitwiederholbarkeit				2,10 $\mu g/m^3$	

Proband	Geburtsjahr	Geschlecht	Geruchsschwellenwert c_m in g/m^3	Stoff	letzte Überprüfung
Gu	1961	w	177	n-Butanol	11.12.2001
Sch	1955	m	250	n-Butanol	11.12.2001
Lo	1978	w	177	n-Butanol	11.12.2001
Kü	1978	w	250	n-Butanol	11.12.2001
n-Butanol - Konzentration im Prüfgas				171 mg/m^3	
Geruchsschwellenkonzentration für n-Butanol nach GIRL				60 – 250 $\mu g/m^3$	
Kurzzeitwiederholbarkeit				210 $\mu g/m^3$	
Langzeitwiederholbarkeit				164 $\mu g/m^3$	

Proband	Geburtsjahr	Geschlecht	Geruchsschwellenwert c_m in g/m^3	Stoff	letzte Überprüfung
Gu	1961	w	2,59	H ₂ S	14.12.2001
Sch	1955	m	3,67	H ₂ S	14.12.2001
Lo	1978	w	2,59	H ₂ S	14.12.2001
Kü	1978	w	2,59	H ₂ S	14.12.2001
H ₂ S - Konzentration im Prüfgas				143 mg/m^3	
Geruchsschwellenkonzentration für H ₂ S nach GIRL				0,7 – 2,8 $\mu g/m^3$	
Kurzzeitwiederholbarkeit				2,38 $\mu g/m^3$	
Langzeitwiederholbarkeit				2,14 $\mu g/m^3$	

Proband	Geburtsjahr	Geschlecht	Geruchsschwellenwert c_m in g/m^3	Stoff	letzte Überprüfung
Gu	1961	w	233	n-Butanol	14.12.2001
Sch	1955	m	199	n-Butanol	14.12.2001
Lo	1978	w	158	n-Butanol	14.12.2001
Kü	1978	w	250	n-Butanol	14.12.2001
n-Butanol - Konzentration im Prüfgas				171 mg/m^3	
Geruchsschwellenkonzentration für n-Butanol nach GIRL				60 – 250 $\mu g/m^3$	
Kurzzeitwiederholbarkeit				204 $\mu g/m^3$	
Langzeitwiederholbarkeit				166 $\mu g/m^3$	

Proband	Geburtsjahr	Geschlecht	Geruchsschwellenwert c_m in g/m^3	Stoff	letzte Überprüfung
Ne	1977	m	1,83	H ₂ S	17.12.2001
Sch	1955	m	2,06	H ₂ S	17.12.2001
Lo	1978	w	2,06	H ₂ S	17.12.2001
Kü	1978	w	2,06	H ₂ S	17.12.2001
H ₂ S - Konzentration im Prüfgas				143 mg/m^3	
Geruchsschwellenkonzentration für H ₂ S nach GIRL				0,7 – 2,8 $\mu g/m^3$	
Kurzzeitwiederholbarkeit				2,00 $\mu g/m^3$	
Langzeitwiederholbarkeit				2,13 $\mu g/m^3$	

Proband	Geburtsjahr	Geschlecht	Geruchsschwellenwert c_m in g/m^3	Stoff	letzte Überprüfung
Ne	1977	m	199	n-Butanol	17.12.2001
Sch	1955	m	250	n-Butanol	17.12.2001
Lo	1978	w	199	n-Butanol	17.12.2001
Kü	1978	w	177	n-Butanol	17.12.2001
n-Butanol - Konzentration im Prüfgas				171 mg/m^3	
Geruchsschwellenkonzentration für n-Butanol nach GIRL				60 – 250 $\mu g/m^3$	
Kurzzeitwiederholbarkeit				204 $\mu g/m^3$	
Langzeitwiederholbarkeit				168 $\mu g/m^3$	

3.4.8.4 Beurteilung der Proben

Die Beurteilung der Proben erfolgte unmittelbar im Anschluss an die Probenahme und den Probentransfer in einem geruchsneutralen Raum in der Verwaltung der RABA Bassum. Die Temperatur in den Räumen zum Zeitpunkt der Olfaktometrie betrug ca. 21 °C, die relative Luftfeuchtigkeit 47 %.

3.4.8.5 Anzahl der Messreihen

Es wurde jeweils eine Rohgas- und 2 Reingasproben je Versuch gewonnen und je Probe mindestens 1 Messblock durchgeführt. Ein Messblock besteht aus vier Messsätzen mit je drei Messreihen.

3.4.8.6 Darbietungszeiten

Die Geruchsstoffprobe wird jedem Probanden für jeweils ca. zwei Minuten je Messreihe in aufsteigender Konzentration angeboten (Ja/Nein - Methode) Nach zwei aufeinander folgenden positiven Antworten wird die Darbietung beendet.

3.4.8.7 Pausenzeiten des Probandenkollektives

Etwa eine Minute zwischen den Messreihen einer Probe. Etwa fünf Minuten zwischen den Messblöcken. Mindestens 15 Minuten nach 3 Messblöcken.

3.4.9 Firma TÜV Nord (Hannover)

3.4.9.1 Geruchsemissionen

Messverfahren:

VDI 3881 Blatt 1-4

Probenahmeeinrichtung

Statische Probenahme nach VDI 3881 Blatt 2 Abschnitt 2.2.1

3.4.9.2 Mess- und Analyseverfahren, Geräte

Probenahmeeinrichtung

Probenahmesonde:	PTFE
Probenahmeleitung:	PTFE
Gasstrahlpumpen:	Glas
Probebeutel:	PET mit PTFE-
Anschluss und Glasverschluss	
Vorverdünnung:	durch Gasstrahlpumpe an der Messstelle sowie im Olfaktometer
Lagerung der Beutel:	bei ca. 20 °C
Stabilität der Probe:	s. Plausibilitätsprüfung

Olfaktometer

Hersteller:	ECOMA Emissionsmesstechnik und Consult Mannebeck GmbH, Kiel	
Typ:	TO 7	
Baujahr:	1996	
Seriennummer:	96.028	
Verdünnungsprinzip:	Gasstrahlpumpen	
Integrierte Vorverdünnung:	ja (Probe wird simultan im Verhältnis 1:25 oder 1:100 verdünnt)	
Regelmechanismus:	Nadelventile für Vordruck und Probevolumenstrom	
Optische Kontrolle:	Manometer (Vordruck) und Schwebekörperdurchflussmesser (Probevolumenstrom)	
Überschussauslass für Probenluft:	ja (über Aktivkohlefilter bei Betrieb mit Vormischer)	
Ausgänge für Riechproben:	4	
gleichzeitig riechende Probanden:	4	
Gestaltung des Olfaktometerausgangs:		
Riechrohrdurchmesser:	8 mm	
Maskenmaterial:	Glas	
Volumenstrom der Riechprobe:	ca. 1,2 m ³ /h für jeden Messplatz	

Tabelle der einstellbaren Verdünnungszahlen (kalibrierter Bereich)

Betriebsart	minimal	maximal
ohne Vormischer	2,5	625
Vormischer 1:25	62,5	16.000
Vormischer 1:100	250	64.000
Datum der letzten Kalibrierung	27.09.2001	

Befeuchtungseinrichtung für Neutralluft:	nein
für Riechprobe:	nein

Ansprechzeit:

< 1 Sekunde

Einstellzeit:

< 1,5 Sekunden

3.4.9.3 Beschreibung des Probandenkollektives

Proband	Alter/ Ge- schlecht	An Riechplatz/ bei Probe Nr.	Geruchs- schwelle für n-Butanol $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Geruchs- schwelle für H_2S $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Datum des letzten Testes 2001
Rog	21/w	wechselnd	69	0,82	25.4./24.1.
Eit	24/w	wechselnd	119	1,03	4.1./19.7.
Rie	23/w	wechselnd	163	0,87	2.3./11.1.
Grs	34/m	wechselnd	76	0,66	27.4./19.4.
Max	32/m	wechselnd	80	1,04	25.4./19.4.
Hts	36/w	wechselnd	104	0,97	21.3./23.1.
Mittel			97	0,89	

Proband	Alter/ Ge- schlecht	An Riechplatz/ bei Probe Nr.	Geruchs- schwelle für n-Butanol $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Geruchs- schwelle für H_2S $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Datum des letzten Testes 2001
Max	32/m	1	112	1,04	30.5./19.4.
Eit	24/w	2	65	1,03	3.5./19.7.
Rie	23/w	3	124	0,87	3.5./11.1.
Fis	23/w	4	100	0,75	22.11.00/13.7.
Mittel			97	0,91	

Proband	Alter/ Ge- schlecht	An Riechplatz/ bei Probe Nr.	Geruchs- schwelle für n-Butanol $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Geruchs- schwelle für H_2S $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Datum des letzten Testes 2001
Rah	22/w	1	189	1,68	4.1./17.7.00
Eit	24/w	2	64	1,03	31.5./19.7.
Rie	24/w	3	118	0,87	31.5./11.1.
Grs	34/m	4	94	0,66	12.7./19.4.
Mittel			109	1,00	

3.4.9.4 Beurteilung der Proben

Auswerteraum:	geruchsneutraler Raum auf dem Werksgelände
Zeiten der Probenahme:	siehe Anlage
Zeiten der Auswertung:	ca. 0,5 bis 3 h nach Probenahme
Anzahl der Messreihen:	drei Messreihen pro Probe
Probedarbietung	
Darbietungsverfahren:	Limitverfahren
Darbietungszeit:	atemzyklusabhängig
Atemtakt:	3 Sekunden
Pausenzeiten des Probandenkollektivs	
Zwischen zwei Proben:	15 Minuten
Nach jeweils drei Stunden:	30 Minuten
Statistische Auswertung	Geometrische Mittelung

3.4.10 Firma TÜV Nord (Hamburg)

3.4.10.1 Ermittlung der Abgasrandbedingungen

Strömungsgeschwindigkeit	nicht gemessen
Statischer Druck im Abgaskamin	nicht gemessen
Luftdruck in Höhe der Probenahmestelle	nicht gemessen
Temperatur	nicht gemessen
Feuchte	nicht gemessen
Abgasdichte	nicht gemessen
Gas- und dampfförmige Emissionen	entfällt
Partikelförmige Emissionen	entfällt

3.4.10.2 Geruchsemissionen

Messverfahren

Die Bestimmung der Geruchsemissionen erfolgt durch Olfaktometrie nach der VDI-Richtlinie 3881, Blatt 1 bis 4.

Probenahmeeinrichtung

Die Probenahme erfolgt statisch mit Hilfe von Kunststoffbeuteln. Die Probenahmeeinrichtung besteht aus einem verschließbaren Behälter in dessen Deckel der Beutel eingesteckt ist. Von außen lässt sich ein Probenahmeschlauch an den Deckel anschließen. Die geruchsbeladene Luft wird aus der Quelle über den Kunststoffschlauch in den Beutel gesaugt, indem Unterdruck im Behälter erzeugt wird. Die Probenahme dauert wenige Sekunden. Bei den Kunststoffbeuteln handelt es sich um handelsübliche Bratbeutel aus Polyamid, die sich in einer Reihe von Vorversuchen als optimal bezüglich Geruchsneutralität, Dichtheit und möglichen Wechselwirkungen zwischen Probenahmesystem und Probe erwiesen haben. Die bei der Probenahme eingesetzten Kunststoffschläuche bestehen aus dem Werkstoff Teflon. Die Beutel werden bei der Probe-

nahme zur Verminderung von Wechselwirkungen an Beutel- und Schlauchwandungen mit Probenluft vorgespült.

Olfaktometer

Die Auswertungen werden mit dem Olfaktometer IPT 1158 (TO5) durchgeführt. Diese Verdünnungsapparatur nach dem Gasstrahlprinzip ist in der VDI-Richtlinie 3881, Blatt 3 näher beschrieben. Mit der Auswerteeinheit des eingesetzten Olfaktometers lassen sich Verdünnungsverhältnisse bis etwa 1:150 einstellen. Proben mit höheren Konzentrationen werden mit dem eingebauten Vormischer vorverdünnt. Die Verdünnung erfolgt mit synthetischer Luft.

Kenndaten des eingesetzten Olfaktometers:

Fabrikat	Kommerzielles Olfaktometer
Typ	Institut für Prüftechnik, Todtenweiß
Baujahr	IPT1158 (TO5)
Gerätenummer	1992 (schwarz)
Verdünnungsprinzip	13621
Integrierte Vorverdünnung bis 30-fach	Gasstrahl
Regelmechanismus der Volumenströme	ja
Optische Kontrolle der Verdünnungsstufeneinstellung	Ventile
Überschussauslass für Probenluft	Schwimmer
Anzahl der Ausgänge für Riechproben	Ja
Anzahl Probanden, die gleichzeitig am Gerät arbeiten	1
Gestaltung des Olfaktometerausganges	1
Volumenstrom der Riechprobe	Nasenmaske, verchromt
Größte einstellbare Verdünnungszahl ohne Vorverdünnung*	1,2 m ³ /h
Kleinste einstellbare Verdünnungszahl ohne Vorverdünnung	236
Datum der letzten Kalibrierung des Gerätes	15
Befeuchtungseinrichtung für Neutralluft	10.01.2001
Befeuchtungseinrichtung für Riechprobe	Nein
Ansprechzeit	nein
Einstellzeit	je nach Verdünnungsstufe
	manuell

* Durchlauf der Vorverdünnungseinrichtung ist mehrfach möglich, daher ist jede beliebige Verdünnung erreichbar.

3.4.10.3 Probandenkollektiv

Proband	Geschlecht/ Alter	Geruchsschwelle	
		n-Butanol [µg/m ³]	H ₂ S [µg/m ³]
Eit	w/24	71	0,94
Fisch	w/23	103	0,75
Jaz	m/26	226	2,31
Lam	m/40	213	0,78

3.4.10.4 Beurteilung der Proben

Die Beurteilung der Proben erfolgte am Messtag in einem geruchsneutralen Raum der Anlage.

3.4.10.5 Anzahl der Messreihen

Es wurden je Probe und Proband/in drei Messreihen durchgeführt.

3.4.10.6 Darbietungszeiten

Die Darbietung der Proben erfolgt nach dem Limitverfahren. Die Proben werden atemzyklusabhängig angeboten, indem der Geruchsimpuls so gesetzt wird, dass er während der Einatemphase am Olfaktometerauslass ansteht. Die Darbietungszeit beträgt ca. fünf Sekunden.

3.4.10.7 Pausenzeiten des Probandenkollektivs

Die Pausenzeiten jedes Probanden entsprachen mindestens der Messdauer der vorangegangenen Messreihe. Die Pausenzeiten zwischen jeder Verdünnungsstufe betragen etwa 15 Sekunden. Nach Mahlzeiten wurde eine Pause entsprechend der VDI-Richtlinie 3881 eingehalten.

3.5 Diskontinuierliche Bestimmung der Stickstoff- und Kohlenstoffkomponenten (Gewitra GmbH)

3.5.1 Untersuchte Abgasparameter im Roh- bzw. Reingas

Im Rahmen des Auftrages wurden folgende Abgasparameter im Roh- und Reingas untersucht:

- NO und NO₂ (ein Analysator (Fischer Rosemount-BINOS 1001)) im Wechsel je eine Stunde in den Roh- und Reingasmessstellen),
- NH₃, N₂O, H₂O, CO (ein Analysator (Perkin Elmer MCS 100)) im Wechsel je eine Stunde in den Roh- und Reingasmessstellen),
- NH₃, TN, N₂O und CH₄ (diskontinuierlich in den Roh- und Reingasmessstellen).

3.5.2 Ammoniak und Gesamtstickstoff (diskontinuierlich)

Zur Bestimmung von Ammoniumstickstoff (NH₃-N) und Gesamtstickstoff (TN) nach VDI 3496 Blatt 1 wird mit einer Pumpe ein definiertes Gasvolumen über zwei Gaswaschflaschen mit Fritte, in denen Schwefelsäure vorgelegt ist, geleitet. Die in der Schwefelsäure absorbierten basischen Stickstoffverbindungen können anschließend im Labor untersucht werden.

In den Gaswaschflaschen mit Fritte werden jeweils 20 ml Schwefelsäure ($c = 0,05 \text{ mol/l}$) vorgelegt. Das Probenahmenvolumen beträgt 60 NI mit einem Fluss von 2 l/min (Halbstundenmittelwert). Die Probenahme erfolgt mit einem DESAGA GS 312 Gasprobenehmer. Die Normierung der Gasvolumina erfolgt geräteintern während der Probenahme.

Die Proben wurden in Anlehnung an die VDI-Richtlinie VDI 3496 (Bestimmung der durch Absorption in Schwefelsäure erfassbaren basischen Stickstoffverbindungen) photometrisch auf Gesamtstickstoff und Ammoniumstickstoff analysiert.

3.5.3 Kontinuierliche Bestimmung der Ammoniak-Konzentrationen

Die kontinuierliche Bestimmung der NH_3 -Konzentrationen erfolgte mit dem Perkin-Elmer Mehrkomponenten-System MCS 100 mit heißer Messzelle, die Abgaszufuhr über beheizte Leitungen. Für dieses Gerät liegt eine Eignungsprüfung zur Überwachung thermischer Anlagen nach 17. BImSchV vor. Der Messbereich liegt zwischen $0 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ und $500 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$. Das Gerät wurde aus einer Verdampfereinheit (Fa. Hovacal) mit Ammoniak ($50, 100, 400 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$) und aus einer Druckgasflasche mit Stickstoff ($0 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$) kalibriert.

3.5.4 Bestimmung der N_2O - und CH_4 -Konzentrationen (diskontinuierlich)

Zur Probenahme wurde zu bestimmten Zeitpunkten über eine Doppelkanüle ein Teil des Roh- bzw. Reingasstromes in evakuierte 20 ml Headspace-Vials (HS-Vials) geleitet. Hierzu wurde das evakuierte mit einem Butyl-Septum und einer Aluminiumkappe luftdicht verschlossene HS-Vial ca. 60 s auf eine mit dem Gasstrom verbundene Doppelkanüle gesteckt und dabei mit dem Abgas geflutet. Somit war gewährleistet, dass das HS-Vial ausschließlich mit dem Abgas gefüllt war. Die Proben wurden anschließend analysiert.

Die Messung der Gasproben erfolgte an einem Gaschromatographen (GC) der Fa. SRI. Der GC ist mit einer Vorsäule (Porapack Q 1 m x 2 mm i.D.) und einer Hauptsäule (Porapack Q 4 m x 2 mm i.D.) ausgestattet, die bei 40°C isotherm betrieben werden. Der Trägerfluss betrug 30 ml/min. N_2O wurden mittels Elektroneneinfangdetektor (ECD), CH_4 mittels Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt. Die Quantifizierung erfolgte mittels externer Standards (N_2O : 0,28 ppm, 1,5 ppm, 3 ppm, 10 ppm, 50 ppm) (CH_4 : 1,7 ppm, 8 ppm, 17 ppm, 150 ppm). Die Proben wurden dem GC über einen Autosampler (Gilson 220XL) zugeführt.

3.5.5 Kontinuierliche Bestimmung der N_2O -Konzentrationen

Für die Bestimmung von N_2O ist derzeit noch kein Messgerät mit Eignungsprüfung am Markt erhältlich. Eine VDI-Richtlinie für die kontinuierliche Emissionsmessung von N_2O liegt seit August 2002 im Entwurf (Gründruck) vor. Die kontinuierliche Bestimmung der N_2O -Konzentrationen im Abgas erfolgte mit dem Perkin Elmer MCS 100 mit heißer Messzelle, die Abgaszufuhr über beheizte Leitungen. Der Messbereich liegt zwischen $0 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ und $300 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$. Die Kalibrierung erfolgte mit N_2O -Prüfgas ($100 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$) und Stickstoff ($0 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$).

3.5.6 Bestimmung der Stickstoffmonoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentrationen

Die Konzentrationen von NO und NO₂ wurden mit einem Gasanalysator von HORIBA APNA-360 mit vorgeschalteter Verdünnungseinheit bestimmt. Der Messkanal NO arbeitet in zwei Messbereichen (0-1 ppm und 0-10 ppm), in denen eine direkte Abhängigkeit (Linearität) zwischen der Konzentration und dem Messsignal vorherrscht. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 1 % des Messbereichsendwertes. Die Kalibrierung wurde mit Stickstoff (Nullpunkt) und Prüfgas (NO 628 ppm, NO₂: 89 ppm) vorgenommen. Das Messgas wurde vor Eintritt in das Messgerät kurzzeitig in einem Messgaskühler auf ca. 4°C abgekühlt. Das Kondensat wurde verworfen. Die Berechnung der Konzentrationen erfolgte auf Normbedingungen.

3.5.7 Kontinuierliche Bestimmung der Kohlenmonoxid-Konzentrationen

Das MCS 100 verfügt über zwei Messbereiche für CO (0 mg/m³_N bis 100 mg/m³_N und 0 mg/m³_N bis 500 mg/m³_N), die je nach Gaskonzentration automatisch vom Messgerät umgeschaltet werden. Nahezu über den gesamten Versuch lagen die CO-Konzentrationen an allen Messstellen unter 100 mg/m³_N. Der Kanal CO wurde mit CO-Prüfgas (86 mg/m³_N) und Stickstoff (Nullpunkt) kalibriert.

3.5.8 Bestimmung der Konzentrationen von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid

Die Konzentrationen von H₂S und SO₂ wurden mit einem SO₂ Gasanalysator von HORIBA APSA 350E ggf. mit vorgeschalteter Verdünnungseinheit bestimmt (SO₂^[1]). Da der Gasanalysator nur SO₂ messen kann, muss H₂S zunächst in einem dem Gasanalysator vorgeschalteten H₂S-Konverter zu SO₂ oxidiert werden. Das H₂S wird dann als SO₂ zusammen mit dem vorhandenen SO₂ analysiert (SO₂^[CU]). Die vorhandene H₂S-Konzentration wird aus der Differenz SO₂ mit Konverter minus SO₂ ohne Konverter berechnet (ppm):

$$C(\text{H}_2\text{S}) = C(\text{SO}_2^{\text{[CU]}}) - C(\text{SO}_2^{\text{[-]}})$$

Die Umsatzrate von H₂S zu SO₂ im Konverter wurde mit H₂S-Prüfgas (96 ppm H₂S in Stickstoff) bestimmt und betrug 98 %. Der Schlupf von 2 % wurde in der Auswertung berücksichtigt, indem rechnerisch von einer 100 % Umsetzung des H₂S im Konverter ausgegangen wurde.

Die Kalibrierung wurde mit Stickstoff (Nullpunkt) und Prüfgas (SO₂ 19 ppm) vorgenommen. Das Messgas wurde vor Eintritt in das Messgerät kurzzeitig in einem Messgaskühler auf ca. 4°C abgekühlt. Das Kondensat wurde verworfen. Die Berechnung der Konzentrationen erfolgte auf Normbedingungen.

6 Literaturverzeichnis

- | | | |
|------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Angerer T. | 2001 | Versuche zur Abgasreinigung an der MBA-Anlage in Zell am See, Hamburger Berichte 17: Abluft 2001 – Dokumentation der Fachtagung vom 05.-06.11.2001 in Hamburg, Stegmann/Doedens/Hensel (Hrsg.), Verlag Abfall <i>aktuell</i> , Stuttgart |
| Angerer T. | 2001b | Versuche zur Abgasreinigung an der MBA-Anlage in Zell am See, mündliche Aussage bei Vortrag: Abluft 2001 – Fachtagung vom 05.-06.11.2001 in Hamburg |
| Bartels P., Kruse H. | 2002 | Kompostierung - Messung und toxikologische Bewertung flüchtiger organischer Substanzen (VOC) in der Abluft von Kompostieranlagen, Schriftenreihe des Instituts für Experimentelle Toxikologie, Universitätsklinikum Kiel, Heft 52, ISSN 1618-9965, Kiel 2002 |
| Bidlingmaier W., Denecke M. | 1998 | Grundlagen der Kompostierung; Müllhandbuch, MuA Lfg. 11/98, KZ 5305 |
| BMU | 2001 | Pressemitteilung: Abfallwirtschaftspolitik aktuell – Auswirkungen neuer europäischer Richtlinien und Stand der Umsetzung abfallrechtlicher Projekte in Deutschland, 01. März 2001 |
| Cuhls C. | 2001 | Schadstoffbilanzierung und Emissionsminderung bei der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung, Dissertation, Veröffentlichung des ISAH, Heft 114, Hannover 2001 |
| Doedens, H. | 2001 | Abgas aus mechanisch-biologischer Abfallbehandlung, Hamburger Berichte 17: Abluft 2001 – Dokumentation der Fachtagung vom 05.-06.11.2001 in Hamburg, Stegmann/Doedens/Hensel (Hrsg.), Verlag Abfall <i>aktuell</i> , Stuttgart |
| Doedens H. | 2001 | persönliche Mitteilung |
| Doedens H., Cuhls C. | 2000 | Abluftemissionen aus MBA und Anforderungen an die Abluftreinigung, Fresenius Fachtagung 19./20.06.2000 |
| Doedens H., Cuhls, C. | 2000 | Bewertung der Emissionen aus mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen im Hinblick auf die neue BImSchV.
Vortrag bei 12. Kasseler Abfallforum "Biologische Abfallbehandlung", Kassel, 11.-13.04.2000 und veröff. in: Bio- und Restabfallbehandlung IV (2000), in der Reihe "Abfallwirtschaft - Neues aus Forschung und Praxis", Baeza-Verlag, Witzenhausen, S. 607-629 |
| Doedens H., Cuhls C., Mönkeberg F., Levsen K. et al. | 1999 | Bilanzierung von Umweltchemikalien bei der biologischen Vorbehandlung von Restabfällen; Phase 2: Emissionen, Schadstoffbilanzen, und Abluftbehandlung.
Enderbericht zum BMBF-Vorhaben FKZ: 149 09 59 A3 |

- | | | |
|----------------------------------------|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Doedens, Kühle-Weidemeier | 2001 | Wissenschaftliche Begleitung: MBA-Pilotversuche mit Abfällen aus dem LK Schaumburg in einem Containerrottetunnel auf dem Gelände der Deponie Sachsenhagen, Ergebnisbericht vom 02.05.2001 |
| Fertig J. | 1981 | Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Belüftung, Wärmebildung, Sauerstoffverbrauch, Kohlendioxidbildung und Abbau der organischen Substanz bei der Kompostierung von Siedlungsabfällen; Dissertation im FB Angewandte Biologie und Umweltsicherung der Justus-Liebig-Universität Gießen |
| Finstein M.S., Miller F.C., Strom P.F. | 1986 | Waste treatment composting as a controlled system; In: Biotechnology Vol. 8 (Hrsg.: Rehm H.J. und Reed G.), S.363-398, VCH Weinheim |
| GIRL | 1998 | Feststellung und Beurteilung von Geruchsimmissionen, GIRL - Geruchsimmissions-Richtlinie i. d. F. des LAI vom 13. 5. 1998 |
| Glathe H. | 1985 | Biologie der Rotteprozesse bei der Kompostierung von Siedlungsabfällen; Müllhandbuch, MuA Lfg. 2/85, KZ 5200-5290 |
| Heining, K. | 1998 | Biofilter und Biowäscher - Die Geruchseliminierung bei Kompostwerken, Hamburger Berichte 14, Economica Verlag |
| Hübner, R. | 1996 | Geruch - Messung und Beseitigung, in: Kommunaldirekt Heft 3 / 96, S. 8 / 9 und 56 / 57 |
| Kranert M. | 1988 | Freisetzung und Nutzung von thermischer Energie bei der Schlammkompostierung; In: Stuttgarter Berichte zur Abfallwirtschaft, Band 33, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld |
| Ketelsen K., Bröker E., Fehre E. | 2001 | Auswirkungen der 30. BImSchV und AbfAbfV auf Bau und Betrieb von MBA und Deponie, Müll und Abfall, Heft 8/2001, Seiten 461-468 |
| Kühle-Weidemeier M. | 2002 | Persönliche Mitteilung |
| Loidl M. | 2002 | Mail an Prof. Doedens im Mai 2002 |
| Mannebeck H. | 2001 | Olfaktorische / olfaktometrische Messmethoden zur Bestimmung der verschiedenen Geruchseigenschaften.
VDI-Seminar Nr. 43-39-07: Gerüche in der Außenluft, Mannheim, 16./17.10.2001 |
| Nieweler A. | 2003 | Persönliche Mitteilung |
| N.N. | 2002 | Umweltgutachten des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen, Drucksache 14/8792, 15.04.2002 |
| Schön M., Hübner R. | 1996 | Geruch - Messung und Beseitigung, 1. Auflage, Vogel-Verlag, Würzburg |
| Stockinger J., von Felde D. | 2001 | Wechselwirkung zwischen Abluftmanagement und Stabilisierung in MBA, 7. Münsteraner Abfallwirtschaftstage (Tagungsband), Münsteraner Schriften zur Abfallwirtschaft, Band4, Gallenkemper, Bidlingmaier, Doedens Stegmann (Hrsg.), Münster 2001, S. 258-265, ISBN 3-9806 149-3-X |
| Strom P.F., Morris M.L., Finstein M.S. | 1980 | Leaf composting through appropriate low-level technology; In: Compost Science / Land Utilization 21, Heft 6/1980, S. 44-48 |

- | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Trimborn M., Clemens J.,
Cuhls C., Breeger A.,
Berkem M. | 2002 | Vermeidung treibhausrelevanter Emissionen und Optimierung des VOC-Abbaus bei MBA-Abluft, WLB Wasser, Luft, Boden 9/2002, S. 46 f. |
| UBA Berlin | 1999 | Bericht zur "Ökologischen Vertretbarkeit" der mechanisch-biologischen Vorbehandlung von Restabfällen einschließlich deren Ablagerung, Juli 1999 |
| VDI 3881 Blatt 1 | 1986 | Olfaktometrie – Geruchsschwellenbestimmung, Grundlagen |
| VDI 3881 Blatt 2 | 1987 | Olfaktometrie – Geruchsschwellenbestimmung, Probenahme |
| VDI 3881 Blatt 3 | 1986 | Olfaktometer mit Verdünnung nach dem Gasstrahlprinzip |
| VDI 3881 Blatt 4
Entwurf | 1999 | Olfaktometrie – Geruchsschwellenbestimmung, Anwendungsvorschriften und Verfahrenskenngrößen |
| Wallmann R., Cuhls C.,
Frenzel J., Hake J.,
Fricke K. | 2001 | Nachrotte von Vergärungsrückständen aus dem Valorga-Verfahren, Müll und Abfall 11/2001, S. 624-628 |
| Wallmann R., Müller W.,
Cuhls C., Clemens J.,
Bahn S., Frenzel J.,
Hake J., Turk T. | 2001 | Überprüfung verschiedener Abluftbehandlungsverfahren – Ergebnisse großtechnischer Versuche aus dem ABZ Hannover, in: Abluftbehandlung bei MBA und Deponiebetrieb – Konsequenzen für die Praxis, 62. Informationsgespräch des ANS e.V. in Kaiserslautern, 25./26.09.01, S. 111-146 |
| Wallmann R., Turk T.,
Fricke K., Kleemann U. | 2002 | Nachrüstung von Altanlagen am Beispiel der MBA Linkenbach, Umweltpraxis 11/2002, S. 17-20 |
| Wengenroth, K. | 2001 | LARA – thermisch regenerative Abluftbehandlung des Trockenstabilat®-Verfahrens (Versuchsergebnisse der Anlagen in Rennerod und Aßlar); erschienen in: VDI Wissensforum, Mechanisch- Biologische- Anlagen nach neuer Rechtslage, Seminar 43-83-03, 25. - 26. Juni 2001 in Kufstein (A) |